This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`

sub
CLEMENS FRIEDRICH MEYER.
Wissenschaften und fremde Sprachen.
№ 416.
Palma
ponderе
crescit.

HARVARD COLLEGE LIBRARY

BOUGHT FROM THE INCOME OF THE FUND
BEQUEATHED BY
PETER PAUL FRANCIS DEGRAND
(1787–1855)
OF BOSTON

FOR FRENCH WORKS AND PERIODICALS ON THE EXACT SCIENCES
AND ON CHEMISTRY, ASTRONOMY AND OTHER SCIENCES
APPLIED TO THE ARTS AND TO NAVIGATION

$672

§ 612

MÉLANGES
PHYSIQUES ET CHIMIQUES

TIRÉS DU

„BULLETIN PHYSICO-MATHÉMATIQUE“

ET DU

„BULLETIN“

DE

L'ACADÉMIE IMPÉRIALE DES SCIENCES

DE

ST.-PÉTERSBOURG.

TOME III.

(1856—1859.)

Avec 18 planches.

St.-Pétersbourg.
Imprimerie de l'Académie Impériale des Sciences.
1859.

Se vend chez les Commissionnaires de l'Académie: *Eggers* et Comp., à St.-Pétersbourg, *Samuel Schmidt*, à Riga, et *Léopold Voss*, à Leipzig.

Prix: 3 Rbl. 35 Kop. arg. = 3 Thlr. 22 Ngr.

~~L Soc 3983.37.10~~
L Soc 3989.55.5
✓
HARVARD COLLEGE LIBRARY
DEGRAND FUND
Sept. 23, 1925

Imprimé par ordre de l'Académie.

Août 1859. C. Vessélofski, Secrétaire perpétuel.

TABLE DES MATIÈRES.

PHYSIQUE GÉNÉRALE. CHALEUR. OPTIQUE. ELASTICITÉ.

Page.

A. Kersakof.

Description d'un Halo observé à Toula le 20 février (4 mars) et le 22 févr. (6 mars) 1858. (Avec 3 planches.) 600—607

E. Lenz.

Bemerkungen über den Gebrauch des Fahrenheitschen Aräometers zur Bestimmung des Salzgehaltes des Meerwassers ..... 92—100

M. Mayefski.

Sur l'expression de la résistance de l'air au mouvement des projectiles sphériques ..... 537—546

ELECTRICITÉ. GALVANISME. MAGNÉTISME.

M. Jacobi.

Description d'un télégraphe électrique naval, établi sur la frégate à vapeur le Polkan. (Avec trois planches.) 1 — 7

Sur la nécessité d'exprimer la force des courants électriques et la résistance des circuits en unités unanimement et généralement adoptées ..... 139—171

Sur quelques expériences concernant la mesure des résistances ..... 522—555

E. Lenz. Page.

Ueber den Einfluss der Geschwindigkeit des Drehens auf den, durch magnetoelectrische Maschinen erzeugten, Inductionsstrom. Dritte Abhandlung. (Mit 5 Tafeln.) 235—254

F. Petrouchefski.

Untersuchungen über die Eigenschaften des galvanischen Elementes. (Mit einer lithographirten Tafel.)..... 101—116

PHYSIQUE DU GLOBE. GÉOLOGIE. MINÉRALOGIE. CRISTALLOGRAPHIE. MÉTÉOROLOGIE.

H. Abich.

Ueber die neue geologische Karte von Europa von André Dumont, Paris et Liège 1857..... 255—259

Ueber die Erscheinung brennenden Gases im Krater des Vesuv im Juli 1857 und die periodischen Veränderungen, welche derselbe erleidet..... 284—301

Ueber Manganerze in Transkaukasien..... 327—348

Tremblement de terre observé à Tébriz en septembre 1856, notices physiques et géographiques de M. Khanykof sur l'Azerbeidjan, communiquées par H. Abich. (Avec trois planches.)..... 349—368

Extrait d'une l'ettre datée Tiflis le 2 décembre 1858 et adressée au Secrétaire perpétuel ..... 608—614

K. de Baer.

Noch ein Wort über den *Neft-deghil* in Bezug auf S. 269 der N² 17 des XV. Bandes vom *Bulletin de la Classe physico-mathématique*..... 117—118

M. Eichwald.

Ein Paar Worte über die Naphtha auf der Insel Tscheleкän..... 53 — 56

M. Erman.

Lettre à M. Lenz..... 191—201

G. v. Helmersen.

Ueber die Bohrarbeiten auf Steinkohle bei Moskau und Sserpuchow..... 119—123

Page.

Die Salzseen Bessarabiens und der Einbruch des Schwarzen Meeres in dieselben im Jahre 1850. (Mit einer Karte.) ..... 556—595

M. Kokcharof.

Notiz über zwei Topaskrystalle aus Nertschinsk..... 77 — 82
Notiz über das Vorkommen des Euklases in Russland... 306—308
Ueber die Krystallform der Nitrophensäure und der Isonitrophensäure, so wie auch einiger Salze dieser Säuren ..... 517—536

A. Kupffer.

Sur une nouvelle méthode pour déterminer la figure de la terre ..... 493—497

M. Lapchine.

Additions à la note sur la direction des vents à Kharkof, et description d'un nouvel anémographe. (Avec une planche.) ..... 136—138

M. Ouchakof.

Notice sur un nouveau gisement du mellite ..... 326.

C. Vessélofski.

Sur le climat d'Ikogmut..... 629—660

CHIMIE.

A. Beredine.

Recherches sur la constitution chimique de l'hydrobenzamide et de l'amarine ..... 389—401
Ueber die Wirkung des Jodaethyls auf Benzoylanilid ... 596—595

A. Engelhardt.

Ueber den Zusammenhang der Aldehyde mit den zweiatomigen Alkoholen..... 124—135
Ueber die Metalloxyde..... 172—180
Ueber die Anissäure..... 309—317
Ueber die Einwirkung des Chlorbenzoyls auf schwefelsaures Argent-Diammonium..... 318—319
Bemerkungen zur Frage über die mehratomigen Basen.. 320—321
Ueber die Sulfobenzaminsäure..... 382—388
Ueber die Einwirkung des Ammoniaks auf Chlorbenzol.. 490—492

J. Fritzsche. Page.

Ueber ein Doppelsalz aus Bromnatrium und bromsaurem Natron ..... 57 — 68.

Ueber die Bildung von Glauberit auf nassem Wege und über ein zweites Doppelsalz aus schwefelsaurem Natron und schwefelsaurem Kalke..... 181—187

Ueber Verbindungen von Kohlenwasserstoffen mit Pikrinsäure..... 202—212

Ueber die Produkte der Einwirkung der Salpetersäure auf die Phensäure..... 213—234

Ueber Ozokerit, Neft-gil und Kir..... 260—283

Ueber einen Kohlenwasserstoff aus Holztheer und seine Verbindung mit Pikrinsäure..... 429—439

Ueber die Produkte der Einwirkung der Salpetersäure auf die Phensäure. (Fortsetzung.) II. Isonitrophensäure..... 457—489

Adolph Goebel.

Quellwässer aus Nordpersien nebst Betrachtungen über die Herkunft der Soda und des Glaubersalzes in den Seen von Armenien ..... 498—515

D. Mendéléyef.

Ueber den Zusammenhang einiger physikalischen Eigenschaften der Körper mit ihren chemischen Reaktionen 402—428

Ueber die ônanthol-schweflige Säure..... 547—551

M. Ouchakof.

Analyse du Pélicanite ..... 188—190

E. Pelikan.

Recherches physiologiques et toxicologiques sur le curare 83 — 91

M. Sokolof.

Ueber die Oxydation des Glycerins durch Salpetersäure. 369—381

M. Tioutchof.

Ueber zweifach benzoësaures Cumol. ..... 453—456

M. Trapp.

Ueber das ätherische Oel der Samen des Wasserschierlings (Cicuta virosa)..... 322—325

R. Wreden.

Ueber die quantitative Bestimmung der Hippursäure vermittelst der Titrirmethode..... 615—628

N. Zinine.

Ueber die Copulation des Benzoins mit Säuregruppen... 69 — 76

Ueber einige Abkömmlinge des Naphtalidins..... 302—305

TECHNOLOGIE.

MM. Jacobi, Tchébychef, Lenz.

Bericht über das submarine Boot des Herrn Wilhelm Bauer ..... 440—444

M. Jacobi.

Einige Bemerkungen über das submarine Boot des Herrn Wilhelm Bauer..... 445—452

Beschreibung eines neuen Apparates, «Separator» genannt. (Mit einer Tafel.)..... 661—665

VOYAGES ET EXPÉDITIONS.

K. de Baer.

Kaspische Studien. VI. Besuch der Ostküste. Der Chiwa'sche Meerbusen und Kolotkin's Atlas des Kaspischen Meeres. Tschelekän oder die Naphtha-Insel. Neftedegil und Fauna der Insel. Beabsichtigter Leuchtthurm auf der Insel Swätoi mit Benutzung der Gase aus der Tiefe. Inseln der «zwei Brüder». Temperatur des Kaspischen Seewassers in der Tiefe von 300 Faden. Temperatur des Wassers an der Oberfläche..... 18 — 52

Léopold Schrenck.

Lettre au Secrétaire perpétuel ..... 8 — 17

$\frac{10}{22}$ Octobre 1856.

Description d'un télégraphe électrique naval, établi sur la frégate à vapeur le Polkan; par M. H. JACOBI.

(Avec trois planches.)

J'ai l'honneur de présenter à la Classe la description et le dessin détaillé d'un télégraphe électrique que j'ai fait construire en 1854 et établir plus tard sur la frégate à vapeur le Polkan. Ce travail, dans lequel il ne s'agit que de combinaisons particulières d'organes électro-mécaniques connus et qui n'offre qu'un intérêt tout spécial et nullement scientifique, m'a cependant vivement préoccupé pendant quelque temps. En considération de l'utilité déjà éprouvée de ce télégraphe, je désire en publier la description, soit dans une feuille supplémentaire de notre *Bulletin scientifique*, soit dans le *Bulletin* même *).

—

Dans les derniers temps on a proposé d'employer les télégraphes électriques pour établir dans les grands bâtiments à vapeur une communication entre le tillac ou la cabine du capitaine et le fond de cale où se trouve la machine. Cette

*) La Classe ordonna la publication de la note en question dans le Bulletin même.

intéressante application de la télégraphie électrique, est cependant bien différente de celle qui a donné lieu à la construction des télégraphes en usage et qu'on emploie pour transmettre aussi rapidement que possible des dépêches à de grandes distances; elle impose quelques conditions particulières dont les plus importantes sont: la visibilité des signaux à une certaine distance, l'indépendance absolue des signaux entre eux et la plus grande promptitude et une sureté à toute épreuve dans la transmission du petit nombre de signaux dont on aurait besoin sur un navire. On conçoit qu'un télégraphe à cadran, dont l'aiguille passe d'un signal à l'autre, est impraticable à cet effet, puisque la moindre faute pourrait amener de graves accidents. Il ne serait pas admissible non plus, de régler la tension du ressort de rappel selon la force du courant, opération assez souvent nécessaire, comme on sait, dans les télégraphes de cette espèce. Le moyen le plus simple pour résoudre le problème en question serait sans contredit l'emploi d'un certain nombre de tubes de décomposition en verre, remplis d'un acide étendu quelconque, comme M. Soemmering les a employés il y a une trentaine d'années pour son télégraphe électro-chimique. En effet, ayant fait construire un pareil télégraphe d'après le principe en question, il ne fallait qu'une petite batterie galvanique pour le faire fonctionner. Cependant les marins que je consultais ayant trouvé que les bulles de gaz développées étaient difficilement visibles à quelque distance et nommément dans le fond de cale peu éclairé, j'ai renoncé à ce système de télégraphie, quoiqu'il se recommendât fortement par toute absence d'organes mécaniques, excepté la sonnerie électro-magnétique qu'il faudrait ajouter en tout cas pour éveiller l'attention de l'ingénieur mécanicien.

Les marins n'ont pas voulu non plus adopter ma proposition d'employer une simple sonnerie qui donnerait un seul son de cloche ou un roulement comme l'appareil que je vais décrire plus tard. D'après mes expériences, le petit nombre de signaux nécessaires, formés par quelques combinaisons convenablement choisies du simple son et du roulement, se retiennent facilement dans la mémoire.

Une sonnerie et trois aiguilles aimantées, entourées chacune d'un multiplicateur, rempliraient aussi le but proposé s'il n'y avait pas d'autres inconvenients. Les aiguilles ne pourraient évidemment pas être placées horizontalement sur un pivot ou sur un axe vertical, par des raisons facilement à concevoir; elles devaient être ajustées verticalement et munies d'un petit poids qui les ramenerait après chaque déviation dans leur position verticale. Cependant, comme il y a à craindre que le tangage et le roulis du vaisseau affectassent trop la position de l'aiguille, j'ai renoncé à ce moyen malgré qu'il se recommendât aussi par sa simplicité.

S'il y avait moyen de construire une batterie sèche, assez constante et assez forte pour rendre incandescent des fils minces de platine convenablement placés, ces fils serviraient admirablement bien pour indiquer les signaux nécessaires. Il est vrai qu'on pourrait employer à cet effet une forte batterie magnéto-électrique, si le prix n'en était pas trop élevé et si on ne trouvait pas trop d'inconvénients à en tourner la manivelle une couple de fois, pour la faire fonctionner.

J'ai indiqué quelques-uns des nombreux moyens qu'on peut employer pour transmettre des signaux, dans l'intention d'engager les personnes qui s'y intérressent, de s'occuper de la construction d'un télégraphe naval, avec le moins d'organes mécaniques possible et qui n'aurait besoin pour être activé que d'une faible batterie galvanique.

En attendant, voici la description détaillée du télégraphe électro-magnétique construit en 1854 et établi en 1855 sur la frégate à vapeur le Polkan. Ce télégraphe est représenté sur les planches I, II, III. Fig. 1. Pl. I est la vue extérieure du télégraphe. *A* est la cage qui contient la sonnerie. *B*, *C*, *D*, *E* une autre cage dans laquelle six petits électro-aimants récepteurs sont placés vis-à-vis des ouvertures *a*, *a* etc., au dessous desquelles sont placés les mots d'ordre; les signaux voulus sont indiqués par des boutons d'ivoire *b*, qui sortent de l'ouverture correspondante, et dont la couleur tranche sur le fond noir des compartiments, afin d'être distinctement aperçus à distance. Le bouton reste à sa place

aussi longtemps que le circuit correspondant est fermé. *cc* etc. sont les têtes des vis destinées à régler les boudins ou les ressorts de rappel des électro-aimants.

Fig. 2 et 3, planche II, représentent la sonnerie en face et en plan à moitié de grandeur naturelle. Le mécanisme en est représenté assez intelligiblement pour ne pas exiger d'explications ultérieures. Je me bornerai à dire que la tige élastique *a* du marteau *b* étant montée sur le même axe que le bras du levier arqué *d*, *d*, *e* et étant munie de même comme on le voit Fig. 2^a d'une espèce de fourchette, elle participe au mouvement de l'armature *f* et acquiert par la rapidité de l'attraction de cette dernière, de même que par sa propre élasticité une assez grande amplitude pour frapper la cloche avec vigueur et pour produire un roulement par les coups rapidement réitérés aussi longtemps que le circuit des bobines de l'électro-aimant est fermé. La propre élasticité de la tige à laquelle est fixé le marteau, éloigne instantanément après chaque coup ce marteau de la cloche et y est aidé encore par le faible ressort *g*, fixé sur l'armature et agissant sur la branche supérieure *n* de la fourchette fig. 2^a. On voit que la tige *h* qui traverse l'alonge *i* de l'armature, de même que les deux fourchettes, ne commence à agir sur les branches de ces dernières, que quand le mouvement de va et vient de l'armature est à peu près à moitié accompli. On comprendra facilement le jeu de l'interrupteur à frottement si j'ajoute que *k* est un ressort qui porte à son extrémité une petite plaque de platine *l*, dans laquelle est enchassé un morceau de pièrre dure ou même de verre *m*, dont la surface supérieure se trouve dans le même plan que la surface de la plaque de platine. Le bras du levier *d*, *e* dont la pointe *c* est de même garnie d'un morceau de platine, étant en contact avec *l*, le courant entrant par *o* et sortant par *p*, traverse les bobines et passe par les points de contact *e*, *l*; il agit donc sur l'électro-aimant qui attire l'armature, qui de sa part entraîne avec elle le bras du levier *d*, *e*. La pointe *e*, en passant de la plaque de platine à la substance isolatrice, interrompt le courant, l'armature est relevée par le boudin de rappel, le bras *d*, *e* retourne

de nouveau en glissant sur le platine, retablit ainsi le courant et le jeu de l'appareil recommence.

Fig. 4 et 5 représentent l'électro-aimant récepteur. Il est facile à voir, que l'attraction de l'armature *a* en agissant sur la tige *b* à laquelle est fixé le bouton d'ivoire *e*, dont nous avons parlé plus haut, fait prendre à cette tige une position inclinée telle, que le bouton en question sort de la cage et paraît à la surface noircie de son compartiment fig. 1, *b* (voir les lignes ponctuées fig. 4).

Les fig. 6 et 7 représentent le conjoncteur qu'on manoeuvre par le doigt pour activer la sonnerie. Ce conjoncteur est monté sur une lame de ressort et muni d'un bouton de platine *q*, qui s'appuie sur un pareil bouton *r*. On conçoit d'après ce qui a été dit plus haut à l'occasion de la sonnerie, que le roulement de la cloche dure autant que la touche est abaissée.

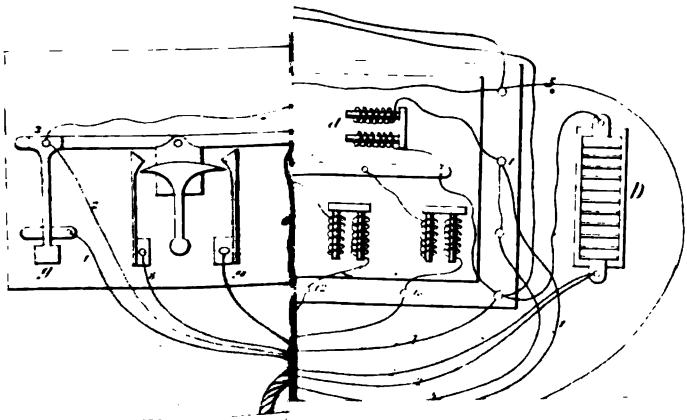
Les fig. 8 et 9, pl. III, représentent le transmetteur en section et en plan. Ce transmetteur étant placé sur le pont et exposé aux intempéries de l'air et à la pluie, exige une construction trés solide et soignée et des précautions particulières pour conserver intact l'isolation parfaite de toutes les parties. *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, *f* est une boîte en cuivre qui recouvre toutes les parties intérieures montées sur une planche *gg*, en bois bouilli dans de la cire pendant plusieurs heures. Dans la planche supérieure de cette boîte dont on voit une partie au bas de la fig. 9, on a ménagé trois rainures *hh*, dans lesquelles se meuvent les trois leviers *ii* sur des axes verticaux dont l'un *k* est visible fig. 8. On conçoit qu'en tournant ces leviers au moyen des boutons *l* tantôt à droite tantôt à gauche, leurs bras *mm* rencontrent un des ressorts *nn* et ferment le circuit de l'électro-aimant correspondant. Les petites plaques *oo*, *oo* sur lesquelles sont gravées les signaux s'enlèvent facilement pour être nettoyées ou remplacées par d'autres. On n'a pas pu graver ces signaux directement sur la boîte; il a fallu des plaques mobiles, puisque les marins ne sont pas toujours d'accord sur les signaux qu'il importe plus ou moins d'avoir à sa dispositon.

Dès qu'on replace le levier au dessus du trait gravé entre les deux plaques voisines, le courant est interrompu.

Le bouton *p* placé au milieu de la boite, appartient au conjoncteur *q* qui correspond à la sonnerie du récepteur. En abaissant ce bouton et en fermant ainsi le circuit, la sonnerie est mise en activité. *r* est une corde bien goudronnée qui contient huit conducteurs isolés, dont l'un est le conducteur commun et dont les 7 autres correspondent aux 6 électro-aimants récepteurs et à la sonnerie.

Fig. 10, pl. I, représente la disposition générale des appareils. *A* est le transmetteur placé sur le pont; non loin de ce transmetteur se trouve une sonnerie *c*, que l'ingénieur mécanicien met en activité pour signaler sa présence auprès de la machine et pour répondre au signal d'alarme qu'il faut lui transmettre d'abord pour éveiller son attention. *B* est le récepteur placé avec sa sonnerie près de la machine et *C* la cabine du capitaine où se trouvent les deux conjoncteurs *a*, *b*, dont l'un correspond à la sonnerie du transmetteur *c* et l'autre à la sonnerie du récepteur *d*. Ces deux conjoncteurs sont destinés à donner des signaux de convention et n'ont rien à faire avec le système principal. Les conjoncteurs *e*, *f* du récepteur correspondent tous les deux à la sonnerie du transmetteur; *f* est placé de manière à être plus à la portée de l'ingénieur mécanicien. *D* est la batterie. Les fils étant côtés des mêmes chiffers à leur commencement et à leur fin, il est facile de poursuivre la marche du courant en cas de transmission et de réception alternatives. On remarquera que la disposition est faite telle, que l'ingénieur mécanicien n'a pas besoin d'attendre la cessation du signal d'alarme pour y répondre immédiatement et faire ainsi acte de présence. Dans ce cas les deux sonneries *c*, *d* agissent en même temps.

On sait que d'aprés les règles établies par M. Lenz et moi, l'épaisseur des fils enroulés sur les bobines doit être prise telle que la résistance de ces fils soit égale à la résistance de la batterie. Les électro-aimants acquièrent alors leur maximum de force. Comme il y a des difficultés d'établir sur un navire à vapeur des batteries de Grove, de Bun-



sen ou de Daniel, j'ai préféré d'employer une batterie sèche à sable ou à sciure de bois dont les couples, cuivre-zinc, sont enfermés dans une boîte à douze compartiments de Gutta-percha. Ces couples sont assujettis de manière à pouvoir être facilement démontés pour les nettoyer et pour amalgamer les plaques de zinc. Cette batterie présentant une considérable résistance, on a dû enrouler autour des bobines, conformément à la loi mentionnée, des fils minces de cuivre recouverts de soie et trempés dans une solution alcoolique de gomme-laque.

(Tiré du *Bull. phys.-mathém. T. XV. No. 10.*)

$\frac{\text{26 October}}{\text{7 November}}$ 1856.

Lettre de M. LÉOPOLD SCHRENK à M. le Secrétaire perpétuel.

Die durch den Krieg vereitelte Hoffnung, die Insel Sachalin im Sommer kennen zu lernen bewog mich, dieselbe zum wenigsten im Winter zu besuchen, um über die orographischen Verhältnisse der Insel, den Charakter ihrer Bewaldung, ihre Säugethier- und zum Theil auch Vogelfauna, wie endlich über die verschiedenen Volksstämme, die diese Insel bewohnen, nähere Auskunft zu erhalten. Mit der Hauptschwierigkeit der Reise, dem Mangel an Hundefutter auf der Westküste der Insel, durch die im vorigen Jahre von mir gemachten Erfahrungen bekannt, hatte ich dieses Mal bereits im Herbste einen Vorrath davon gemacht, und trat nun, am 30 Januar, in Begleitung zweier Kosaken und eines Matrosen, auf drei Narten die Reise an. Wir eilten über den Liman, wo gegenwärtig auch die kleine Matrosenwohnung vom vorigen Winter auf dem Cap Lazareff nicht mehr bestand, und betraten am 1. Februar die Insel Sachalin beim Dorfe Poghobi und am folgenden Tage das Dorf Pyk, von dessen Bewohnern ich im vorigen Jahre, während eines dreitägigen Unwetters, eine sehr ungastliche Aufnahme erfahren hatte. Stürmisches Unwetter mit Schneefall und Purga, hielt mich auch dieses Mal vier Tage lang in diesem Dorfe zurück, ein Aufenthalt, der mir um so beschwerlicher fiel als meine Hunde, bei dem beinahe völligen Mangel an Futter auf der Westküste der Insel, nur

von den mitgenommenen Vorräthen zehrten, die bis über das Gebirge hinüber vorhalten mussten. Am 5ten Tage, als das Schneegestöber gelinder wurde, verliess ich das Dorf und reiste längs der Küste südwärts. Diese verliert hier sehr bald das tundrenförmige Ansehen, welches ihr am Limane zukommt, und erhebt sich in steilen Felswänden, welche aus grauem Sandstein und röthlich gefärbten Thon bestehen, die stellenweise mit dünnen Schichten einer bituminösen Braunkohle wechsellagern. Das Meer war in Folge der letzten Stürme bis an die Küste offen und kleine Schwärme von *Uria cristatella Pall.* liessen sich über demselben sehen. Die niedrige Temperatur der Nächte jedoch, die in diesen Tagen — 26° R. überstieg, ist diesen Thieren verderblich und man findet sie daher bisweilen erfroren an der Küste oder auf den Eisschollen liegen — ein Umstand, der uns selbst mehrere dieser Thiere in die Hand spielte. Die Küste südwärts bis zum Cap Duï, an der Bai de la Joncquière (der Karte von Krusenstern), trägt zwar zahlreiche, jedoch immer nur kleine Dörfer, welche von Giljaken bewohnt sind, die in Bezug auf Sprache und Gebräuche ein Mittelding zwischen den Giljaken des Continentes und denjenigen des Innern und der Ostküste der Insel bilden, deren Bekanntschaft ich später machte. Unweit nördlich, von der erwähnten Bai an, nähern sich dieselben in mehrfacher Beziehung auch den Aino's, mit denen sie im Sommer längs der Küste der Insel in häufigem Verkehr stehen. Im Winter aber wird dieser Verkehr so gut wie ganz unterbrochen, indem das Meer hier an vielen Stellen die steile Felswand unmittelbar bespühlt und das Meereseis in Folge von Stürmen oft plötzlich gebrochen wird. Uebrigens erstreckt sich die Giljakische Bevölkerung der Insel längs der Westküste auch nicht über drei Tagereisen nach Süden vom Cap Duï hinaus, das ist bis an das Dorf Pilavo, welches, obgleich noch Giljakisch, im Sommer auch schon der Aufenthalt einiger Ainofamilien ist. Der Küste folgend erreichte ich am 8. Februar Abends das kleine Dorf Arkei, von welchem aus die befahrenste Strasse landeinwärts, in's Innere der Insel, läuft. Seit den letzten Schneegestöbern aber war dieselbe noch nicht wieder befahren worden und die

Schneemengen im Gebirge schreckten die Eingeborenen davon ab, sich als Führer zu vermiethen. Ich reiste daher am folgenden Tage allein, die schwachen Spuren des früheren Weges verfolgend, weiter. Der Weg war durch den tiefen Schnee zwar sehr beschwerlich, allein das Wetter heiter, und wir überschritten gegen Abend den ersten der drei Gebirgsrücken, welche man, nach Aussage der Eingeborenen, bis zum Pymy-Thale zu passiren hat, wo man wiederum bewohnte Orte erreicht. In der Nacht bildete sich eine Purga aus, und Schnee und Nebel entzogen uns am folgenden Tage die noch wenigen leitenden Kennzeichen des Weges beinahe gänzlich. Sehr mühsam und langsam folgten wir daher weiter, bis uns zwei giljakische Narten begegneten, die des Weges vom Tymy-Phale kamen. Auf dem von ihnen gebahnten Wege erreichten wir nun, nachdem wir noch die zwei übrigen Gebirgsrücken überschritten hatten, trotz der wachsenden Purga, gegen Abend eine giljakische Jurte im Pymy-Thale. Ich muss jedoch bemerken, dass hier in der That nur ein, mit vielen Nebenthälern versehener, Gebirgszug zwischen der Westküste der Insel und dem Pymy-Flusse liegt, und dass die Eingeborenen nur in sofern von drei Gebirgsrücken reden können, als sie bisweilen, zur Abkürzung des Weges, statt dem Laufe der Flüsschen zu folgen, über die weniger bedeutenden Höhen aus einem Nebenthale in das andere ihren Weg nehmen. Der ziemlich ansehnliche Pymy-Fluss läuft in einem breiten Thale nach N bis NO und mündet, einen neuen Gebirgszug, der nahe der Ostküste der Insel verläuft, durchbrechend, in das Ochotzkische Meer; seine Quellen aber sind nur durch eine niedrige Wasserscheide von dem Ursprunge des Py-Flusses geschieden, der in südöstlicher Richtung dem Golfe der Geduld zufliesst und wahrscheinlich derselbe Fluss ist, welcher an seiner Mündung von Krusenstern den Namen Newa erhielt. An den Pymy-Quellen, welche landeinwärts nach SO von der Bai de la Joncquière liegen, befindet man sich daher ziemlich im Mittelpunkte der Insel, nahe der Wasserscheide der beiden, vielleicht ansehnlichsten, Flussysteme von Sachalin und an der Vereinigung der beiden Hauptstrassen, welche nach der Ostküste der Insel, die eine zu den Ai-

no's, die andre zu den sogenannten Tro-Giljaken, d. i. zu den Anwohnern des östlichen Meeres von Sachalin führt, welches bei den Giljaken den Namen »Tro« trägt. Der Py-Fluss ist jedoch, obgleich von Giljaken, Aino's und den nomadisirenden Oroken im Winter befahren, in seinem ganzen Laufe unbewohnt, bis auf die Mündung, wo sich alle drei, so sehr verschiedenen Stämme der Insel berühren und wo also einer der Gränzpunkte ihrer Ausbreitung über die Insel liegt. Nicht so der Pymy-Fluss, welchen man mit Recht eine belebende Ader der Insel nennen kann. An ihm liegen, von den Quellen bis zur Mündung, zahlreiche Dörfer von Giljaken, welche durch ihre dialektisch von den Continental-Giljaken verschiedene Sprache, wie durch andere Eigenthümlichkeiten im Charakter und in den Sitten und Gebräuchen einen besonderen Zweig in diesem interessanten Volksstamme bilden. Der durch rasche Strömung ausgezeichnete Fluss, der den Charakter eines Gebirgsflusses trägt und in seinem oberen Laufe, trotz der scharfen Fröste, welche die Temperatur der Luft bisweilen unter den Gefrierpunkt des Quecksilbers sinken lassen, niemals zufriert, ist äusserst reich an Fischen und zumal im Herbste an aufsteigenden Lachsarten, unter denen *Salmo lagocephalus*, wie auch im Amur, bei weitem die erste und wichtigste Rolle spielt. Die grossen Vorräthe, welche die Pymy-Giljaken von diesem Fische, theils als Jukkola und theils gefroren, machen, sichern ihnen nicht bloss eine sorgenfreie Existenz für sich und ihre Hunde während des langen Winters, sondern rufen auch noch allwinterlich einen ansehnlichen Conflux der Nachbarstämme nach dem Pymy-Thale hervor. Aino's vom Golfe der Geduld kommen mit japanischen Waaren, Oroken mit Pelzwerken, der Beute ihrer Jagd, die Giljaken beider Küsten mit Seehundsfleisch und Fellen, und diejenigen des Continentes und hauptsächlich des Limanes, so wie Mangunen vom Amur, mit mandschurischen und russischen Producten zu den Pymy-Giljaken, um bei ihnen theils mit neuen Vorräthen an Fisch und Jukkola und theils auch mit den dahin zuströmenden fremden Waaren sich zu versorgen. Letzteres ist namentlich bei den aus Handelsspeculation nach Sachalin reisenden Amur-Giljaken und Mangu-

nen der Fall, welche vermittelst der fremden Waaren einen vortheilhaften Zwischenhandel zwischen den Mandshuren (Chinesen) und Japanern zu betreiben wissen. Der frühzeitigen und beständigen Berührung mit diesen letzteren Völkern ist es vielleicht auch nur zuzuschreiben, dass der Handelsgeist unter den Giljaken entwickelter und der Betrieb complicirter ist, als man es bei einem Naturvolke erwarten dürfte. Nicht weniger interessant als das Studium des Volkes im Pymy-Thale war mir dasjenige der Natur, so viel es die winterliche Jahreszeit gestattete. Der unbeeiste Fluss, dessen Wasser am 15. Januar die Temperatur nur +0,5° R. zeigte, dient zum Winteraufenthalte zahlreicher Enten (*Anas Boschas*, *Fuligula cristata*), Sägetauchern, *Cinclus Pallasii* u. drgl. m. und auf den hohen Weiden, die seine Ufer säumen, sieht man nicht selten den riesigen *Haliaëtos pelagicus* auf Beute lauern, dessen Steuerfedern den Eingeborenen einen geschätzten Handelsartikel mit den Japanern abgeben Ich verweilte daher gerne im oberen Pymy-Thale so lange als die Zeit es mir erlaubte und es nöthig war um neue Vorräthe von Hundefutter zur Weiterreise zu machen. Leider hatten die letzten Schneegestöber den Weg längs dem Py-Flusse zum Golfe der Geduld zeitweilig aufgehoben und war daher zur Reise dorthin kein Führer zu finden Dagegen erhielt ich einen die Pymy-Strasse abwärts zur Bai von Nyi an der Ostküste der Insel, und trat in Begleitung desselben, am 16. Februar, die Weiterreise an. Wir fanden den Fluss bald unterhalb der oberen Pymy-Dörfer gefroren und unser Weg lief, die Serpentinen des Flusses abkürzend, oft über ihn weg. Das Wetter blieb heiter, aber die Luft auffallend kalt: wir fanden, als wir im Dorfe Tafizvo in einer kleinen Zelthütte der Eingeborenen genächtigt hatten, am 18. Februar um 7 Uhr Morgens das Thermometer auf — 42° R. und am folgenden Tage, ein wenig unterhalb, im Dorfe Ytkym, um dieselbe Stunde auf — 31,1° R. Ich muss jedoch bemerken, dass es ein Quecksilber-Thermometer war, von Greiner in Berlin, zur Untersuchung der Temperatur von Flüssigkeiten bestimmt, und hatte dasselbe durch die scharfe Kälte nicht im Geringsten gelitten. So excessive Winterfröste lassen für das Innere von Sachalin

ein continentaleres Klima vermuthen, als man von einer Insel erwarten dürfte. Auch spricht für ein solches Klima der continentale Charakter der Waldung, welche sehr kräftig und mannigfaltig und namentlich reich an Laubhölzern ist, unter denen es viel Eichen, Eschen und Ahorne giebt, während der Nadelwald hochstämmige Cedern besitzt. Im Pymy-Thale bleibt die Waldung weit flussabwärts aus Laub- und Nadelhölzern gemischt, wobei die ersteren, und unter ihnen hauptsächlich Birken, Eschen und Weiden, im Thalgrunde und an den unmittelbaren Ufern des Flusses vorherrschen, die letzteren dagegen die Gebirgsabhänge und Rücken bedecken. Erst gegen den Ausgang des Thales zur Meeresküste hin nimmt die Lärche, alle übrigen Baumarten verdrängend, mehr und mehr überhand, bis sie zuletzt an der unmittelbaren Meeresküste, einen schlechten und oft krüppeligen Wuchs annehmend und mit einigem Ellerngebüch untermischt, die ganz ausschliessliche Bewaldung der Insel bildet, genau wie es auch an der Westküste derselben und auf den Küsten des Continentes, am Ochotzkischen Meere und im nördlichen Theil des Limanes der Fall ist. So ist hier die Lärche das maritime Nadelholz, der Charakterbaum der Küsten, welche unter dem directen Einflusse des rauhen Ochotzkischen Meeres stehen. Es stimmen mit den obenerwähnten Verhältnissen der Bewaldung von Sachalin manche Erscheinungen in der geographischen Verbreitung seiner Säugethier-Arten überein, über die ich möglichst ausführliche Nachrichten einzusammeln mich bemüht habe. Braucht man, wie ich es in einem früheren Berichte an die Kaiserliche Akademie angedeutet habe, die verschiedenen Hirscharten zur Abscheidung verschiedener thiergeographischer Gürtel oder Gebiete im Laufe des Amur-Stromes, so schliesst sich die Insel Sachalin, in ihrer nördlichen Hälfte zum wenigsten, an das die unmittelbare Strommündung des Liman und die nahen Küsten des Ochotzkischen Meeres umfassende Gebiet des Rennthieres an, — ja sie bildet in diesem Rennthiergebiete der Mandshurei in sofern den allerintegrirendsten Theil, als auf derselben neben dem Rennthiere keine andere Hirschart, weder *Cervus elaphus*, noch Reh, noch Elennthier vorkommt, und aus der Familie der *Cervinen* nur

noch das Moschusthier das besser bewaldete Innere der Insel bewohnt. Auf Sachalin hat sich auch noch ein tungusischer Stamm von Rennthiernomaden erhalten, während unter den sessbaft gewordenen tungusischen Amur-Völkern (des unteren Stromlaufes) die Rennthierzucht und das damit verbundene Nomadenleben nur der Tradition angehören. Ich rechne es zu den interessantesten Ergebnissen meiner Reise, einige, wenn auch nur wenige, Nachrichten über das Leben, die Sitten und den Charakter, wie über die Erwerbsquellen, den Handel und die Wanderungen dieses interessanten und noch ganz unbekannten Nomadenvolkes — ich meine die Oroken von Sachalin — eingesammelt zu haben. Ihren kleineren und grösseren Zügen bin ich im Pymy-Thale und an der Ostküste der Insel zu wiederholten Malen begegnet. Denn ob die Oroken gleich am Golfe der Geduld ihre meisten Sitze haben, so gehen ihre Wanderungen im Winter doch längs der Py- und Pymy-Strasse nordwärts, durch das Gebiet der sesshaften Pymy- und Tro-Giljaken, und hier bleibt natürlich die Berührung mit dem sesshaften Volke nicht ohne Einfluss auf das Leben der Nomaden. Das Pymy-Thal bleibt in seinem weiteren Verlaufe breit und die Höhen, die es über die nächsten Thalwände hinaus begränzen, erheben sich an mehreren Stellen zu recht ansehnlichen Gebirgen, deren scharfe Kämme und zahlreiche, oft spitze Gipfel zwar jetzt mit Schnee bedeckt waren, im Sommer aber völlig schneefrei sein sollen. Nur von einem, dem Pschamgur-Gebirge, welches nach NW vom mittleren Theile des Pymy-Thales liegen soll und vielleicht das Wakasei-Gebirge der japanischen Karten ist, meinten die Eingeborenen, dass es auch im Sommer auf seinen Gipfeln Schnee trage. In einer Unterbrechung des Gebirgszuges im Osten der Insel, am nördlichen Fusse des Pochcharvo-Gebirges, dessen Vorberge in den Entblössungen am Flussufer einen grauen und gelblichen lockeren Sandstein mit dünnen Lagern von bituminöser Braunkohle zeigten, wendet sich der Pymy-Fluss nach Ost und erreicht nun sehr bald zwischen flachen Ufern das Ochotzkische Meer. Sein unterer Lauf ist minder bevölkert als der obere und man ist genöthigt im Freien sein Nachtlager zu nehmen. Am 20. Februar erreichte

ich die Ostküste von Sachalin und verfolgte dieselbe bis zum grossen, im Grunde einer weiten Bai gelegenen Dorfe Nyi, wo ich Rasttag machte. Mangel an Hundefutter auf der Ostküste und Furcht vor eintretendem schlechten Wetter liessen meinen Führer nicht weiter gehen. Ich verbrachte hier daher ein paar Tage unter den wenig gastfreien, argwöhnischen, mit den Russen noch gar nicht bekannten Tro-Giljaken, und reiste alsdann wiederum in das Pymy-Thal und an die Westküste der Insel zurück. Auf dem Rückwege besuchte ich die Baide la Joncquière und die kleinere, südlichere, bei den Eingeborenen sogenannte Bai Choindsho, wo die ansehnlichsten Lager von Braunkohle auf der Insel zu Tage treten. Von diesem Orte ist mir bereits früher durch den Dr. Weyrich, der die Bai an Bord des Schooners Wostok besucht hat, eine kleine Sammlung von Versteinerungen zugekommen, welche ich, zugleich mit den von mir selbst geschlagenen Belegstücken der Felsarten von Sachalin, wie vom Amur-Lande überhaupt, der Kaiserlichen Akademie zu überbringen die Ehre haben werde. Unsre Rückreise von der Westküste der Insel mussten wir nach Möglichkeit beschleunigen, da hier überall der grösste Mangel an Hundefutter herrschte, und nur der kleine, bei den Eingeborenen *Kangi* genannte, Fisch (*Gadus Wachna Pall.*) einigen Ersatz dafür bot. In grossen Mengen nähert sich dieser Fisch, unter dem Eise ziehend, den Küsten und wird hier von den Giljaken an Eislöchern ohne Köder in grosser Zahl geangelt. Der Kangi-Fisch bildete in letzter Zeit auch unsre fast ausschliessliche Nahrung, indem alle unsre Vorräthe, Zwieback und Salz nicht ausgenommen, durch den Einkauf von Hundefutter ausgegangen waren. Am 5. März erreichten wir das Dorf Pschcharbach an der Mündung des Amur-Stromes, wo ich am folgenden Tage durch eine aus dem Liman vorausgeschickte Narte neue Vorräthe und Tauschwaaren erhielt, um noch eine kleine Ausflucht in den nördlichen Theil des Limanes und an die Südküste des Ochotzkischen Meeres, in die Umgegend des ehemaligen, nunmehr verlassenen Petrowskischen Simowje's zu machen. Der Zweck dieser Ausflucht war theilweise über die Natur dieser Küsten und dann auch über das Leben und die Erwerbsquellen der dortigen

Giljaken mich zu unterrichten, welche an der Nordgränze dieses eigenthümlichen, wenig verbreiteten Volksstammes stehen. Leider begleitete uns fast ununterbrochen stürmisches Unwetter mit Nebel und Schneefall, was uns die kleine Reise sehr beschwerlich und den Rückweg über das niedrige Gebirge an den Amur unmöglich machte. Wir kehrten daher durch den Liman zurück und trafen am 12. März, nach einer Abwesenheit von sechs Wochen, wiederum im Nikolaewschen Posten ein.

So kurze Zeit meine diesmalige Winterreise gedauert hat, so verdanke ich derselben doch einen ersten, wenn auch nur flüchtigen, Blick in die Natur von Sachalin und das Leben der Volksstämme, welche diese interessante Insel bewohnen, die gewiss verdient, dass ihr eine mehrjährige, specielle Untersuchung zugewandt werde. Die Erkundigungen und Beobachtungen, welche ich in Beziehung auf die Säugethierfauna dieser Insel, auf die Verbreitung und den gegenseitigen Verkehr ihrer Volksstämme, wie endlich über die Sachalin-Giljaken im Speciellen eingezogen habe, dienen in mehrfacher Beziehung das Bild abzurunden, welches ich vom Amur-Lande, an das sich diese Insel unmittelbar schliesst, durch zweijährigen Aufenthalt in demselben gewonnen habe. Spätere Forschungen werden, wenn sie unter günstigeren Umständen, zu Friedenszeiten, bei eingerichteten zahlreichen Niederlassungen und erleichterten Communicationsmitteln vor sich gehen sollten, in Beziehung auf die Natur dieses Landes gewiss ein weiteres und offeneres Feld finden; in Beziehung aber auf die Volksstämme, die es bewohnen, dürften sie kaum so begünstigt sein. Denn es scheint, dass diese Volksstämme durch den europäischen Einfluss, dem sie gerne und sogar in der Sprache Gehör geben, ihre Originalität und Eigenthümlichkeit in kurzer Zeit verlieren werden, womit dem Ethnographen die Schwierigkeit erwachsen wird, das Eigenthümliche von diesen Volksstämmen von dem Ueberkommenen zu scheiden, was nicht immer möglich sein wird. Dieser Begünstigung die mir ward, die Volksstämme im Amur-Lande vom fremden, europäischen Einflusse noch unberührt zu finden, mir bewusst, bin ich während meines Aufenthaltes hier stets bemüht ge-

wesen, die Schwierigkeiten, die mir in sprachlicher Hinsicht entgegenstanden, bekämpfend, von dem Sein und Treiben dieser Völker und hauptsächlich der Giljaken, mit denen ich durch den Aufenthalt im Nikolaewschen Posten in der meisten Berührung stand, ein möglichst getreues und genaues Bild zu gewinnen, wozu die Zeichnungen von H. Poliwanoff, welche ich der Kaiserlichen Akademie bei meiner Rückkehr vorzulegen die Ehre haben werde, viele Erläuterungen geben sollen. Ich kann nicht umhin, vor der Akademie Zeugniss abzulegen über die besondere Thätigkeit und den Nutzen, den dieser mein ebengenannter Reisegefährte bewährt hat.

Nikolaewscher Posten, den 3. Mai 1856.

(Aus dem *Bull. phys.-mathém. T. XV. No.* 11.)

$\frac{\text{24 October}}{\text{5 November}}$ 1856.

Kaspische Studien. Von K. von BAER.

VI.

Besuch der Ostküste. Der Chiwa'sche Meerbusen und Koletkin's Atlas des Kaspischen Meeres. Tscheleken oder die Naphtha-Insel. Neftedegil und Fauna der Insel. Beabsichtigter Leuchtthurm auf der Insel Swätoi mit Benutzung der Gase aus der Tiefe. Inseln der „zwei Brüder". Temperatur des Kaspischen Seewassers in der Tiefe von 300 Faden. Temperatur des Wassers an der Oberfläche.

Nachdem ich am 20. Juli d. J. 24 verschiedene Kisten mit Büchern und Naturalien abgefertigt hatte, und meine Abreise von hier schon festgesetzt war, hatte der Astrachan'sche Kriegs-Gouverneur, Contre-Admiral Wassiljew, die Gefälligkeit, mich aufzufordern: ihn auf einer Rundreise auf dem Kaspischen Meere zu begleiten. Der Zweck dieser Reise bestand theils in der Besorgung administrativer Geschäfte auf der Westküste, theils aber auch, nach Beendigung derselben, in dem Besuche aller bedeutendern Buchten der Ostküste. Von der letztern hatte ich bisher nur die Gegend von *Tjukkaragan*, jetzt gewöhnlich *Mangischlak* genannt, besucht, und ein Paar meiner Begleiter waren an der von Naturforschern früher noch nicht gesehenen Mündungs-Gegend des *Emba*-Flusses gewesen. Handels-Schiffe gehen an andere Punkte der Ostküste gar nicht und die dem Staate gehörigen Fahrzeuge waren während des Krieges, ausser den vorgeschrie-

benen Post-Coursen, zu sehr mit Fahrten nach den trans-kaukasischen Provinzen beschäftigt, als dass ich ein eigenes Fahrzeug zum Besuche der Ostküste hätte erhalten können. Es war mir also diese Gelegenheit, sie noch vor meiner Abreise von hier sehen zu können, zu verlockend, um sie unbenutzt zu lassen, und der nochmalige Besuch schon früher gesehener Punkte der West- und Südküste schien mir ein Opfer, mit dem ich den Besuch der Ostküste nicht zu theuer erkaufen würde.

Eine der Aufgaben, welche der Admiral sich gestellt hatte, war die Recognoscirung der *Chiwa*'schen Bucht. Bekanntlich hat Kolotkin in seinem Atlas des Kaspischen Meeres an der Ostküste desselben zwischen der *Krasnowod*'schen und *Astrabat*'schen Bucht einen nach Osten tief in das Land hineingehenden, mit vielen vorspringenden und einspringenden Winkeln versehenen, im Allgemeinen also ausgezackten Busen gezeichnet, den er den *Chiwiner* nennt. Da der Kolotkin'sche Atlas und seine Generalkarte (herausgegeben im Jahre 1826) die letzte Autorität in Bezug auf die Configuration des Kaspischen Meeres war, so ging dieser *Chiwiner* oder *Chiwa*'sche Busen [1]) viele Jahre hindurch in die in Russland herausgegebenen Karten, wenn sie die Ostküste des Kaspischen Meeres erreichten, über, und von den unsrigen nothwendig auch in die ausländischen. Dagegen wurde von *Astrachan* ein Wider-

1) Хивинскій заливъ heisst dieser Busen in russischer Sprache. Ich halte es aber für unpassend, ihn deshalb Chiwinskisch in deutscher Sprache zu nennen, wie wohl geschieht. Die Silbe скій ist ja nichts weiter als die russische Form des Adjectivs; setzen wir nun noch die Form des deutschen Adjectivs hinzu, so scheint mir das nicht nur sprachlich unrichtig, sondern es werden auch die geographischen Benennungen unnöthig verlängert, wenn man nicht auf das Wurzelwort zurückgeht. So nennen z. B. die Russen einen Kalmücken-*Uluss* Эркетеневскій, indem sie der kalmückischen Wurzel eine Umwandlung geben, die eine Abstammung oder Ableitung bedeutet und dazu ihre gewöhnliche Adjectiv-Endigung fügen. Nach der bei uns gebräuchlichsten Uebertragungsweise in die deutsche Sprache pflegt man nun Erketenewskischer Uluss zu schreiben und gelangt so zu einem reichen Segen von 6 Silben, obgleich das kalmückische Grundwort nur zweisilbig ist.

spruch jährlich lauter, indem man die Existenz dieses Busens ganz läugnete, weil Niemand etwas von dem *Chiwa*'schen Busen wusste. Man fragte sich natürlich: wie ist Kolotkin zu einer Kenntniss und zur Aufnahme desselben in seinen Atlas gekommen? Die Vorrede zu diesem Atlas gibt darüber einige Auskunft, obgleich leider nicht vollständige und genügende. Man muss überhaupt wissen, dass Kolotkin vor allen Dingen bemüht war, astronomisch einige Hauptpunkte zu bestimmen, da die frühern Karten davon gar zu wenige hatten und fast nur nach Peilungen von den Schiffen aus entworfen waren, in grössern Entfernungen von *Astrachan* also nothwendig sehr falsch wurden. Kolotkin hat also wohl nicht Unrecht, wenn er sagt, dass durch ihn zuerst das Kaspische Meer in seiner wahren Form auf der Karte dargestellt ist, ohne das Verdienst seiner Vorgänger herabzusetzen. Es kommt darauf an, welchen Maassstab man ansetzt. Für den grössten Maassstab, den man vom Standpunkte der allgemeinen Geographie anwenden wird, kann die Karte, welche Capt. Verden auf Befehl Peters des Grossen entwarf, und die dieser Monarch an die Pariser Akademie sendete, um seine Aufnahme in dieselbe zu legitimiren, als die erste richtige gelten, denn sie zeigt zuerst nicht nur die bedeutende Längenstreckung nach dem Meridian und die überwiegende Ausdehnung nach den Parallelkreisen im nördlichen Theile, sie stellt überhaupt die drei Abtheilungen, aus denen das Meer besteht, und deren schon einige Schriftsteller des Alterthums erwähnen, deutlich vor Augen, obgleich für die Ostküste nur die sehr unvollständigen Aufnahmen des unglücklichen Bekowitsch und seiner Begleitung benutzt werden konnten. Alle frühern Karten, da sie gar nicht auf Aufnahmen beruhten, sind in einem solchen Grade falsch, dass man sich auf ihnen nicht zurecht finden kann und sie gradezu unverbesserlich nennen muss. Die von Olearius ist davon nicht auszuschliessen. Der grösste Fehler der Verden'schen Karte ist, dass der nordöstliche Winkel an den Mündungen des *Ural* und des *Emba*-Flusses viel zu sehr nach Norden gerückt wird. Peter I. erkannte sehr wohl, dass diese Karte, die man mit Recht die erste des Kaspischen Meeres nennen kann, nicht

richtig sein konnte, und beabsichtigte eine neue Aufnahme durch Soimonow, der schon mit Verden gearbeitet hatte und während des persischen Feldzuges (1722) den Kaiser begleitete, später auch nach *Enseli* (an der Südküste) im Jahre 1723 die russische Militair-Expedition begleitete. Er befuhr nach Peter's Tode noch die ganze Ost- und Südküste und gab im Jahre 1731 einen kleinen Atlas des Kaspischen Meeres heraus, in welchem die bedeutendsten Fehler der Verden'schen Karte verbessert sind. Man konnte jetzt, wenn man auf allgemeine Karten von sehr kleinem Maassstabe, wie sie in unsern Hand-Atlanten sich finden, das Kaspische Meer eintrug, demselben schon eine ziemlich richtige Form geben. — Wir übergehen die folgenden Karten und einzelnen Aufnahmen, um schnell wieder zu Kolotkin zurückzukehren. Obgleich seine Ortsbestimmungen keinesweges sehr genau sein werden, wie denn der kaukasische Generalstab gefunden hat, dass *Derbend* um einen ganzen Längen-Grad falsch gesetzt ist, so dürfte doch bei der jetzt eingeleiteten ganz vollständigen Aufnahme dieses Meeres die Gesammt-Gestalt desselben wenig anders erscheinen als auf der Kolotkin'schen General-Karte, und man kann daher wohl zugeben, dass sie auch für einen höhern Standpunkt, als wir bei Soimonow's Karte angegeben haben, richtig ist. Ueber die Einzelheiten kann man aber so günstig nicht urtheilen. Kolotkin hat, ausser den neuen astronomischen Ortsbestimmungen, eine Reihe von Tiefen-Messungen, besonders im westlichen Theile des Meeres, vorgenommen, welche bei den Seefahrern noch jetzt für gut gelten. Unser Schiff z. B. hat seinen Cours, da wir das *Agrachan'sche* Vorgebirge ausser Sicht nach West liessen, vorzüglich nach diesen Lothungen bestimmt. Kolotkin hat ferner, wie er selbst berichtet, einige frühere Küsten-Aufnahmen revidirt. Diese Revisionen haben sich aber auch nur auf einen Theil der Westküste bezogen. Im Allgemeinen hat er die Verzeichnung der Küste nach frühern Aufnahmen von sehr verschiedenen Zeiten und von sehr verschiedenem Werthe ausgeführt. Dasselbe gilt von den meisten Lothungen. Nur ganz im Allgemeinen gibt er diese Quellen an. Dieser Umstand ist ebenso beachtungswerth für den Naturfor-

scher, welcher eine Einsicht gewinnen will, wie gross die Veränderungen im Kaspischen Meere sind, als für den Seemann. Um auf diesen Umstand nachdrücklich aufmerksam zu machen, habe ich diesen Excurs nicht unterlassen wollen. Man macht nämlich in *Astrachan* selbst täglich in dieser Hinsicht falsche Schlüsse, weil man von falschen Prämissen ausgeht. Man sagt z. B., die Insel *Derwisch* ist seit einer kurzen Reihe von Jahren mit der *Naphtha-Insel* verbunden; auf Kolotkin's Karte, die 1826 erschien, sind nicht nur beide Inseln getrennt, sondern es ist eine Tiefe von 6 Fuss zwischen ihnen angegeben. Karelin sah schon im Jahre 1836 die Vereinigung. Welch' eine rasche Abnahme der Meereshöhe in 10 Jahren! Allein abgesehen davon, dass in der *Naphtha-Insel* die vulkanische Thätigkeit noch fortdauert, welche neue Inseln erscheinen lässt und ältere erhebt, wovon ich Beispiele anzuführen eine andere Gelegenheit benutzen werde, abgesehen auch davon, dass nach Stellung und Gestaltung dieser Inseln ihre Vereinigung durch eine Sandzunge oder Düne sich voraussagen liess, muss man berücksichtigen, dass die Zeichnung des grössten Theils der Ostküste und der benachbarten Inseln in Kolotkin's Atlas nach einer Aufnahme aus den Jahren 1763 und 1764 gemacht ist. Es waren also nicht 10 Jahre, sondern über 70 verflossen zwischen der Zeit als man diese Tiefe zwischen beiden Inseln maass, und der Zeit als man sie vereinigt fand. Hier ist aber die Veränderung der Art, dass sie selbst im Verlaufe eines Jahres möglich wäre. Man streitet jetzt viel über den Werth des Kolotkinschen Atlasses. Einige, unter diesen auch viele hiesige Marine-Officiere, setzen denselben ganz herab, ohne ihn im Einzelnen zu verbessern, wozu ihre Fahrten doch Gelegenheit geben, wenn sie genaue Coursrechnungen anstellten und die Lothungen, welche häufig gemacht werden müssen, verzeichnen wollten. Es könnte dadurch einem zweiten Kolotkin ein reicheres Material vorbereitet werden. Es scheint mir schon ein grosses Verdienst, dass Kolotkin ausser seinen astronomischen Bestimmungen die verschiedenen einzelnen nautischen Aufnahmen zusammentrug, die in den Archiven lagen, und Karten lieferte, nach denen man wenigstens an der

West- und Südküste bisher mit Sicherheit fahren konnte. Andere erheben ihn sehr hoch und klagen nur die Admiralität an, die ihm nicht die gehörigen Mittel gewährt habe zu einer vollständigen Aufnahme. Da es auch mir begegnet ist, dass man mir auf ungünstige Aeusserungen über Einzelheiten geantwortet hat, Kolotkin sei nicht Schuld, sondern die Regierung, die ihm nicht hinlängliche Mittel geboten habe, erlaube ich mir nur die Frage: Worauf beruht denn diese Anklage gegen die damalige Regierung? Die russische Regierung pflegt den Maassstab für solche Unternehmungen nicht zu beschneiden. Wo ist auch nur eine Spur zu finden, dass Kolotkin die Materialien, die er zusammenbrachte, nicht für genügend hielt? und Special-Aufnahmen weniger bekannter Theile auch nur vorschlug? Wohl aber lässt sich behaupten, dass Kolotkin ein Mann von sehr weniger Kritik war, und dafür soll uns der *Chiwa*'sche Busen einen schlagenden Beweis geben. Vorher aber erlaube ich mir noch zu bemerken, dass jetzt erst eine neue Aera für das Kaspische Meer beginnen wird, und das Bedauern auszusprechen, dass die frühern Karten, wenn auch brauchbar für den Schiffer, so wenig sicheres Material geben, um die eingetretenen Veränderungen abzumessen. Nachdem wir unter der Regierung des Kaisers Nikolai einen vortrefflichen, auf die Arbeiten Reineke's gegründeten Atlas vom *Weissen Meere* und einen andern, eben so vollständigen durch Manganari vom *Schwarzen Meere* erhalten haben, überdies eine detaillirte Aufnahme der zum russischen Reiche gehörigen buchtenreichen Küsten des Baltischen Meeres seit einer Reihe von Jahren fortgesetzt wird, hat der Gross-Admiral, Grossfürst Konstantin, unter der jetzigen Regierung eine genaue und vollständige Aufnahme des Kaspischen Meeres angeordnet. Sie hat unter Leitung des Capt.-Lieutenant Iwaschinzow schon begonnen. Aus dem detaillirten, von ihm ausgearbeiteten und im Морской Сборникъ veröffentlichten Plane ersieht man, dass zuvörderst einige Punkte an allen Küsten genau astronomisch bestimmt werden sollen. Es werden hierzu zwei Jahre hindurch eine bedeutende Anzahl Chronometer auf Dampfschiffen an die verschiedenen Punkte geführt werden. Dann sollen alle

Küsten genau aufgenommen werden, so weit dieses noch nicht durch den Generalstab in Tiflis geschehen ist. Es werden ferner an allen Ufern neue Lothungen ausgeführt, die speciellsten an solchen Stellen wo Schiffe zu ankern pflegen. Ausserdem werden Marken eingehauen wo die Gelegenheit dazu ist, oder Pegel gesetzt und der Wasserstand an ihnen beobachtet, um für die Beurtheilungen der Veränderungen im Meeres-Niveau nach den Winden, Jahreszeiten und grössern Zeiträumen ein sicheres Material zu gewinnen. Die Tiefen-Messungen im grossen Becken sollen dem Plane nach den Schluss der Arbeit bilden. Damit nämlich die Tiefen-Messungen ein Bild von einer bestimmten Zeit abgeben, was für das Kaspische Meer besonders wichtig ist, sollen die hydrographischen Küsten-Arbeiten in eine kurze Reihe von Jahren zusammengedrängt werden. Deshalb soll die Mitte des Beckens, wo am wenigsten Veränderungen zu erwarten sind, die Küsten-Arbeiten nicht aufhalten. Wer von den Natur-Verhältnissen des Kaspischen Meeres sich ein bestimmtes Bild machen will, kann nur bedauern, dass eine solche Arbeit nicht schon vor einem halben Jahrhundert ausgeführt ist, um das Kaspische Becken der Herrschaft der Hypothesen und Mährchen zu entziehen.

Doch zurück zu Kolotkin's Atlas und zum *Chiwa*'schen Busen! Wie ist nun dieser in jenen hineingekommen? Die Vorrede sagt: nach Güldenstädt! Was aber hat Güldenstädt zur Kenntniss der Ostküste des Kaspischen Meeres beitragen können, da er kaum die Westküste desselben gesehen hat? Er reiste mehre Jahre in der Pontisch-Kaspischen Steppe, in Kachetien, Kartalinien, Somchetien u. s. w., wo man sicher von der Kaspischen Ostküste keine Nachricht hatte. Ich habe meinen hierher gebrachten Bücher-Vorrath schon vor Monaten weggeschickt und habe daher jetzt nicht Gelegenheit nachzusehen, ob in Güldenstädt's Reisen irgend eine Nachricht über diese Karte zu finden ist, — und man darf nicht glauben, dass Bücher dieser Art in *Astrachan* zu finden sind. Ein Chalif Omar würde in diesem Wolga-Alexandrien wenig Bücher zu verbrennen finden — wenigstens nicht Bücher dieser Art. Es ist also vielleicht verzeih-

lich, wenn ich in der Annahme irre, dass Kolotkin in der Angabe seiner Quellen eine Verwechselung begangen hat. Er will auch die Küste von Persien nach Güldenstädt gezeichnet haben, der sie nie gesehen hat. Sollte er vielleicht Gmelin meinen, der aber freilich an der Ostküste des Kaspischen Meeres auch nicht gewesen ist? Jedenfalls war es eine grossartige Kritiklosigkeit, dass ein Seemann und Chartograph, auf solche Autorität gestützt, in ein flaches Sandufer tief hinein einen Busen mit scharfen Auszackungen, wie sie nur ein Felsboden geben kann, zeichnet, einen Busen, der nach dem Maassstabe der Karte 82 Seemeilen Länge und eine wechselnde Breite von 30 bis 10 Seemeilen hat. Zu beiden Seiten des engen Einganges laufen weithin lange Dünen am allgemeinen Seeufer. Bilden sich Dünen am Rande eines Felsbodens? Alle Vorgänger Kolotkin's, wie Soimonow, Tokmatschew, Nagajew hatten allerdings in der Gegend, die bei ihm der Busen einnimmt, eine Lücke, und die Freude, diese Lücke ausfüllen zu können, scheint ihn grade veranlasst zu haben, nicht die Gültigkeit der Karte zu erwägen, die er von diesem Busen irgend woher erhalten hatte.

Kein Wunder also, dass man in *Astrachan* sich gewöhnte, den *Chiwa*'schen Busen gar nicht gelten zu lassen, auf die Lücke in Soimonow's Karte nicht achtend. Indessen war dieser Meerbusen doch auf der Karte von Karelin im Jahre 1836 neu gezeichnet worden, aber in einer ganz andern Gestalt als bei Kolotkin, nämlich als eine flach abgerundete Einbucht, die nur etwa auf 25 Seemeilen von dem allgemeinen Verlaufe des Ufers zurücktritt. Allein die Karte, obgleich bekannt genug, hat bei der Marine wenig Beachtung gefunden [2]), weil in ihr alle Angaben von Längen und Breiten fehlen. Wir haben aber doch auf unserer kleinen Fahrt gesehen, dass Karelin's Karte von der Ostküste des Kaspischen Meeres die Kolotkin'sche vielfach und wesentlich berichtigt, z. B. in der Westküste der *Naphtha-Insel*, in der Vereini-

2) In einigen andern Karten, wo man es weniger erwarten sollte, findet man die Karelin'sche benutzt, z. B. in der vortrefflichen Postkarte des Post-Departements vom Jahre 1852.

gung der Insel *Derwisch* mit der eben genannten, in Zeichnung der kleinen Flüsse im südlichsten Theile der Ostküste, wo die Kolotkin'sche Karte völlig unbrauchbar ist.

Es musste daher auffallen, als im Anfange dieses Jahres ein Marine-Officier, der in den *Krasnowod'schen* Busen gesendet war, berichtete, dass er auf der Rückfahrt in den *Chiwa*'schen Busen eingelaufen und seine Küste, so weit das seichte Wasser erlaubte, verfolgt habe. Dies war, wie ich glaube, die Veranlassung, dass der Admiral selbst den so verschieden beschriebenen oder ganz geläugneten Busen sehen wollte.

Ich kann nun über das Ergebniss unserer Reise dahin sehr kurz sein. Wir fanden diesen Busen als einen Einsprung des flachen Sandufers. Dieser Einsprung wurde von allen Marine-Officieren für noch geringer erklärt, als ihn die Karelin'sche Karte darstellt, etwa nur die Hälfte von der Erstreckung nach Osten betragend, welche Karelin ihm gibt. Auch sahen wir überall das Ufer von unserm nicht eben hohen Dampfboote und nirgend machte sich eine Lücke bemerklich. Warum nun Soimonow sowohl als Tokmatschew, der in den Jahren 1763 und 1764 die Ostküste aufzunehmen hatte, in dieser Gegend eine Lücke haben, also den Zusammenhang der Ufer nicht sehen konnten, ob wirklich der Busen früher grösser war und Karelin ihn noch in bedeutenderer Ausdehnung fand, darüber wird vielleicht die neue specielle Aufnahme Auskunft geben können. Die allmälige Ausfüllung eines ganz flachen Busens mit Sand ist in dieser Gegend sehr möglich. Wir sahen, obgleich wir mit sehr mässigem Winde fuhren, die Luft über dieser Wüste ganz gelb gefärbt von dem Sande und den Staub- oder Lehmtheilen, die in ihr schwebten. Nördlich von der Bucht sieht man eine Menge sehr ansehnlicher Flugsandhügel. Ein Turkmenen-Häuptling, *Keder-Chan*, der uns begleitete und in diesen Gegenden sehr bekannt ist, versicherte, dass seine Landsleute die vor uns liegende Bucht sehr gut kennen und ihre kleinen Fahrzeuge zur Zeit eines Sturmes dahin retten. Sie fahren dann ohne Zweifel in einen der schmalen Seiten-Arme ein, da die offene Bucht wenig Sicherheit gewähren würde. Von Norden soll hier nämlich ein altes Flussbette oder sonst ein schmaler

Arm ausmünden, den Eichwald für einen der ehemaligen Arme des *Oxus* hält und *Adshaib* nennt, nach Süden aber findet sich ein sehr langer Wasserarm, der auf Kolotkin's Karte die ausserordentliche Länge von 75 Seemeilen bei sehr geringer Breite hat. Eichwald hat ihn auf der Karte zu seiner Reisebeschreibung, welche eine verkleinerte Kopie der Kolotkin'schen mit einigen Umänderungen ist, mit Unrecht völlig ausgelassen. Wir haben von dem Schiffe aus die Wasserfläche sehr deutlich gesehen, obgleich sie stellenweise verdeckt wurde. Was sie vom Meere scheidet ist nämlich nicht eine ganz flache und zusammenhängende Landzunge, wie es nach Kolotkin's Karte scheint, sondern eine lange Reihe fast zusammenhängender niedriger Dünen, und da diese letztern von ungleicher Höhe sind, so verdecken sie die hinter ihnen liegende Wasserzunge — wenn man so sagen darf — auf weite Strecken. Dass die Dünen nicht vollständig zusammenhängen, sondern stellenweise durchrissen sind, ist schon auf Karelin's Karte angegeben. Nur die Richtung der Durchbuchten ist nicht genau, vielleicht auch nicht ihre Zahl. Eine konnten wir vom Schiffe in der Richtung von NW. nach SO. in der ganzen Länge vollständig übersehen. Die Turkmenen betrachten auch — wenigstens die nördlichen Theile dieser vermeintlichen Landzunge als Inseln. Karelin's Karte ist, wenigstens für die jetzige Zeit — auch darin richtiger als Kolotkin's Karte, dass sie diesen schmalen Wasserarm merklich kürzer zeichnet. Was ich im dritten Abschnitte dieser Kaspischen Skizzen oder Studien (S. 71) als nothwendige Folge der Abscheidung des Meerwassers voraussagte, ist zum Theil schon eingetreten. Das letzte Ende des Wasserarmes ist schon in Salzseen umgewandelt, von denen wenigstens einer schon ausgebeutet wird. Wir sahen nämlich mehre kleine Fahrzeuge auf den südlichsten Durchschnitt der Landzunge zufahren, und befragten *Keder-Chan*, wohin diese Böte wollten, da wir doch an der ganzen übrigen Ostküste bisher kein Segel gesehen hätten. »Sie kommen nach Salz« war seine Antwort. »Es ist dort ein ganz guter Salzsee, der Meeresarm ist nämlich an seinem letzten Ende durch Sand stellenweise verdämmt und aus den verdämmten Stellen sind Salzseen gewor-

den.« Ob die Turkmenen auf diese Abdämmung nur aus der Ansicht der Localität schliessen, oder darüber sichere historische Nachricht haben, wollte ich nicht besonders fragen, da ich aus Erfahrung weiss, dass die Asiaten, wenn man sie über ein Verhältniss, von dem sie nach ihrer Anschauung freiwillig berichten, vom kritischen Standpunkte aus fragt, sehr häufig mehr antworten als sie eigentlich wissen. Es ist meistens nicht die Absicht zu betrügen, aber da sie gewöhnlich sich selbst der Quelle für ihre Ueberzeugungen nicht klar bewusst sind, so scheint ihnen jede, die man ihnen vorlegt, gleich gut, und man erhält daher gewöhnlich eine bejahende Antwort, wenn man fragt, ob sich eine Sache nicht in Wirklichkeit so oder so verhalte. Sie sind eben unkritisch. Bedenke ich aber, dass die Zeichnung der Ostküste auf Kolotkin's Karte auf einer Recognoscirung von den Jahren 1763 und 1764 beruht, so scheint es mir gar nicht unwahrscheinlich, dass im Verlaufe fast eines Jahrhunderts dort Salzseen sind, wo man damals das Ende der Bucht hinsetzte.

Nördlich vom Eingange in den *Chiwa*'schen Busen zeichnen sowohl die Kolotkin'sche als die Karelin'sche Karte eine Menge Inseln. Ihre Zahl scheint noch vermehrt. Sie alle sind auch eine Art von Dünen oder Sandberge, nur mehr isolirt und bedeutend höher oder mehr bergartig als die südlichern. Auch ist die Richtung ihrer Länge eine andere. Sie streichen von NW. nach SO., die südlichen aber von N. nach S., beide Gruppen also dem allgemeinen Verlaufe der Küste parallel, wie sich von Dünen erwarten lässt. Hätte nicht schon der vorherrschende Bestand der *Bugors* im nordwestlichen Winkel des Meeres mich von dem Gedanken an Dünen abgehalten (Kasp. Stud. No. 2), so würde ihre Stellung es thun, da sie meistens im rechten Winkel gegen die Küste streichen.

Wir fuhren auch in den *Krasnowod*'schen Busen ein. Allein da wir nicht weiter vordrangen, als das Dampfschiff ohne Gefahr konnte, und unsere zwei Landungen von sehr kurzer Dauer waren, so weiss ich zu den Nachrichten des Hrn. Prof Eichwald, der mit vieler Ausdauer in die östliche ganz seichte Fortsetzung — insbesondere *Balchan*'scher Busen genannt — vorgedrungen ist, nichts hinzuzufügen. Wenn man

die Aussagen von *Keder-Chan* als völlig genau und zuverlässig annehmen dürfte, so müsste man aus ihnen folgern, dass die Austrocknung jener Bucht merklich zugenommen hat und wohl noch fortgeht. Er bezeichnete nämlich auf der Karte eine Gränze, von welcher die letzten 20 Seemeilen dieser Bucht nach Kolotkin's Zeichnung völlig trocken seien, bis auf einige zerstreute Seen. Dieses letzte Viertheil der Bucht ist aber bei Kolotkin nicht etwa so ohne Begründung gezeichnet wie der Chiwa'sche Busen, denn es sind ziemlich viele Tiefen-Messungen von 8, 9 und 10 Fuss eingetragen, die ohne Zweifel auch von Tokmatschew (1763) stammen. Auf Karelin's Karte ist der Balchan'sche Busen schon kürzer, aber nicht ganz in dem Maasse wie es jetzt nach *Keder-Chan* sein soll. Ich muss bemerken, dass dem *Keder-Chan* Karten ganz verständlich sind. Er hat nicht nur die Reise von Karelin (1836) mitgemacht und an allen Besichtigungen und Zeichnungen Theil genommen, sondern hält sich jetzt vorherrschend bei der russischen Flotten-Station in *Aschur-Ade* auf. Er besucht diese Gegenden nur zuweilen, weil er Besitzungen auf der *Naphtha-Insel* hat, von denen sogleich die Rede sein wird, und weil Stammgenossen, die er als Untergebene zu betrachten das Recht zu haben glaubt, was aber nicht gegenseitig anerkannt wird, am *Krasnowod*'schen Busen leben. Sein ältester, jetzt verstorbener Bruder stand nicht nur einige Zeit in russischen Diensten, sondern, da er in russischen Anstalten gebildet war, war er auch der russischen Sprache und Schrift vollständig mächtig. Schon sein Vater *Kiat-Aga* hatte sich den russischen Interessen zugewendet und sich um Murawjew während dessen Reise nach *Chiwa* verdient gemacht. Von dem Vater und dessen ältestem Sohn erzählt Eichwald ausführlich bei Gelegenheit seines Besuches der Insel *Tschelekän*.

Damit man in der so eben erwähnten Abnahme des *Balchan*'schen Busens nicht einen sichern Beweis zu finden wähne, dass das Meer seit Tokmatschew's Aufnahme um 9 bis 10 Fuss gesunken sei, will ich nicht unterlassen auf einen nahe liegenden Vergleichungs-Punkt hinzuweisen, der das Gegentheil bezeugt. Nach Westen von der Meerenge,

zwischen der *Naphtha*-Insel (*Tscheleken*) und der Insel *Ogurtschinskoje*, ist eine Untiefe, welche unter dem Namen der Seehunds-Bank (Банка Тюленей) bekannt ist. Sie liegt nach Kolotkin's Karte 3 Fuss unter dem Wasserspiegel. Ich fragte *Keder-Chan* ob er diese Untiefe kenne, und wie hoch das Wasser über ihr stehe. Sie war ihm vollkommen bekannt; er behauptete sogar, ihre Lage sei auf der Karte nicht ganz richtig, sie hätte etwas weiter nach Westen gesetzt werden müssen. »Jetzt«, fügte er hinzu, »ist das Wasser wohl 4 Fuss über ihr, da im Sommer das Kaspische Meer hoch steht, aber in gewöhnlichen Zeiten liegt sie 3 Fuss unter Wasser.« So waren seine Worte, ohne dass man ihm die Notirung auf der Karte mitgetheilt hätte. Diese Lothung, welche Kolotkin auf seine Karte eingetragen hat, stammt ohne Zweifel auch von Tokmatschew. Man hat hier also zwei ganz widersprechende Data für Ab- oder Zunahme des Meeres aus derselben Zeit, und hat die Wahl, entweder anzunehmen, dass diese Seehunds-Bank an ihrem Gipfel abgewaschen wird, so wie sich das Meer senkt, oder dass das Trockenwerden des östlichen Theils vom *Balchan*-Busen einem andern Grunde zuzuschreiben ist, entweder der Hebung des Bodens in dieser Gegend oder der Verschüttung. Dieser östlichen Seehunds-Bank erwähnt keine der drei grössern und ernstern Arbeiten über die Veränderungen im Niveau des Kaspischen Meeres von den Herren Lenz, Ssokolow und Chanykow; dagegen legt man grosses Gewicht auf jene andere westliche Seehunds-Bank, die nach Kolotkin's Karte auch 3 Fuss unter Wasser gestanden haben soll und die jetzt unter dem Namen Seehunds-Insel ungefähr 4 Fuss bei ruhigem Wetter aus dem Wasser emporragt. Ich erinnere hier nur an diese Insel, damit man nicht etwa eine Verwechselung begehe oder sie vermuthe. Ich behalte mir vor, was ich über scheinbare und wirkliche Veränderungen in Erfahrung gebracht habe, bei einer künftigen Gelegenheit zu vereinigen, möge ein festes Resultat sich herausstellen oder nicht. Vorher muss aber noch die Veränderlichkeit einiger Inseln nachgewiesen werden. Unterdrücken mag ich es aber nicht — wäre es auch nur um nicht für die Abnahme mehr Gründe in die Wagschaale zu werfen als

gegen dieselbe, — dass im Anfange dieses Jahrhunderts, als Kolotkin seine Fahrten machte, die Gränzen der Fischerei-Districte bestimmt wurden und dass damals die Seehunds-Insel als ein bekannter Punkt behandelt wurde; dass in der Urkunde, welche gegen den Schluss des vorigen Jahrhunderts die Gränzen der Länder bestimmt, welche jetzt im Besitze der Familie Wsewolowski sind, die Seehunds-Insel vorkommt; dass sie auf ältern Karten auch nicht fehlt und dass sie schon zur Zeit der ersten Aufnahme des Kaspischen Meeres eine sehr bekannte Insel gewesen sein muss, indem Verden sie zum Vereinigungspunkt für die verschiedenen Schiffe der Expedition wählte. Ich sehe also gar nicht, wann sie unter Wasser gestanden haben soll, obgleich ich ein Schwanken im Meeres-Niveau nicht läugnen will. Hat nicht Kolotkin im Eifer seine Karte so vollständig als möglich zu machen, irgend einem Fischer Gehör gegeben, der bei heftigem Ostwinde sich hinter diese Insel flüchtete und nun berichtete, die ganze Insel sei 3 Fuss hoch mit Wasser bedeckt gewesen? So hoch wird freilich das Meer entfernt von der Küste nicht aufgestaut, um eine Insel von 4 Fuss Höhe noch um 3 Fuss zu überdecken. Aber dass eine theilweise Ueberschwemmung als eine vollständige geschildert und eine Wasserhöhe von einigen Zoll zu eben so viel Fuss taxirt wird, ist ganz gewöhnlich. Noch auf dieser Reise haben wir einen Brunnen untersucht, der nach dem Berichte der Arbeiter, die in ihm gegraben hatten, 2 Fuss Wasser haben sollte. Als es zum Messen kam, wurden aus den 2 Fuss nur wenige Zolle: und doch brauchten diese Leute nur zu sehen wie weit ihre Fussbekleidung nass geworden war! Ich erinnere an den Armenier, der eben eine Furth des Manytsch passirt hatte und meinte: das Wasser würde einem Fussgänger bis an den Gürtel gehen, obgleich es nachher kaum 2 Hand hoch befunden wurde (Kasp. Studien No. 5).

Der *Kara-Bogas* wurde leider ganz aufgegeben, weil auf der Reise nach *Baku* Sturm uns aufgehalten hatte und die administrativen Geschäfte daselbst nicht nur mehr Zeit erfordert hatten als vorausgesetzt war, sondern auch eine noch-

malige Fahrt dahin nöthig machten, bevor wir zur vollständigen Rückreise uns anschickten.

Wir besuchten aber die *Naphtha*-Insel, *Tschelekän* bei den tatarischen Völkern genannt. Ein Product aus der Naphtha, welches die Turkmenen *Neftedegil* nennen, sollte angekauft und dessen Anwendung für praktische Zwecke versucht werden. Bis jetzt war der *Neftedegil* nur in die Länder der Ostküste des Kaspischen Meeres, besonders nach *Buchara* verführt worden; in Russland hatte er keine Anwendung gefunden. Neuerdings war aber diese Substanz zum Ueberziehen von Böten oder andern Gegenständen, welche dem Wasser ausgesetzt sind, sehr empfohlen. *Keder-Chan* ist jetzt der einzige Besitzer von Naphtha-Brunnen, aus denen *Neftedegil* gewonnen wird. Dies gab die Veranlassung, ihn mitzunehmen. Er behauptet, 100,000 Pud jährlich liefern zu können, und mehr noch, wenn es verlangt wird. Die Stücke, welche man uns brachte, bestanden theils aus grossen parallelopipedischen Blöcken von $^3/_4$ bis 1 Arschin Länge und der halben Breite und Höhe, theils aus kleinern unregelmässigen Stücken. An der Oberfläche der erstern war eine Kruste von Sand oder Erde bemerkbar, die von der Art der Zubereitung, wie wir sehen werden, herrührte. Die kleinern waren rein. Entfernte man von jenen die Kruste, so war die übrige Masse auch völlig gleichmässig in sich, ganz schwarz, brüchig in grossen Massen, zwar weniger als Wachs, aber mit derselben Bruchform. Bei geringer Erwärmung und mässigem Drucke gab die Masse nach und wurde, bei fortgesetzter Erwärmung durch die Hand, sehr formbar. Sie schien durchaus die Eigenschaften eines mit geringen Quantitäten von Oel oder Fett gemischten Wachses zu haben. Ich konnte nicht umhin, sie für identisch mit einer Substanz zu erklären, die man bei *Baku* aus der Erde gräbt und dort *Kir* nennt. Das wollten Anfangs Einige der Anwesenden nicht zugeben. Zuletzt aber war, wie es schien, dieselbe Uebereinstimmung doch allgemein. Der Name *Kir* wird aber in den tatarischen Provinzen zweierlei Substanzen oder vielmehr zweierlei Modificationen derselben Substanz gegeben. *Kir* nennt man ein künstliches Gemisch von dicker Naphtha oder natürlichem *Kir* mit erdi-

digen Theilen, womit man sehr allgemein die flachen Dächer deckt, um sie vor Regen zu schützen. Die erdige Beimischung vermehrt nicht nur die Masse, sondern gibt auch mehr Härte und Widerstandskraft. Der natürliche *Kir* wird in der Provinz *Baku* an verschiedenen Stellen aus der Erde gegraben. Ich habe *Kir*-Gruben ein Paar Werst südlich von *Baku* in einem Thale, nicht weit vom Meeres-Ufer, gesehen. Er bildet hier eine Schicht von mehreren Fuss Mächtigkeit, bedeckt von einigen Fuss Steppenboden, aber so viel ich sehen konnte, von keiner Schicht Gestein. Ausser einer Beimischung von Erde, die er besonders oben und unten hat, besteht er wesentlich aus einer schwarzen, ziemlich festen, wachsähnlichen Substanz. Ich besitze selbst ein in Form eines kleinen Ziegelsteines geschnittenes Stück aus der Mitte der Schicht, welches von erdiger Beimischung ganz rein ist. Es scheint mir diese Masse wesentlich dieselbe, die an Naphthaquellen als Residuum der Naphtha zurückbleibt. Ausser den Naphtha-Brunnen, welche benutzt werden, gibt es nämlich in dieser Provinz hunderte, vielleicht tausende von Quellen, die nicht benutzt werden. Ganz abgesehen von dem dünnen Naphtha-Ueberzuge, welcher auf vielen Salsen und Schlamm- (besser Thon-) Auswürfen sich zeigt, gibt es andere, welche einen etwas reichlichern Naphtha-Erguss geben, der aber immer noch die Ausbeute der Naphtha-Pächter nicht lohnt, weil die Naphtha entweder mit Thon zugleich ausgeworfen wird oder nur dann und wann in kleinen Mengen hervortritt oder sehr dick ist. Es kommt nur auf die Bodenverhältnisse und auf die Stoffe an, die mit der Naphtha zugleich zu Tage kommen, ob sie, einer Bodenrinne folgend, in Form eines kleinen Flüsschens, oder vielmehr als Ueberzug eines kleinen Flüsschens von ausgeworfenem Wasser weiter schwimmt, oder ob sie um die Ausflussöffnung herum an der Oberfläche eines flachen Thonkegels erhärtet. In letzterem Falle wird sie steinhart, so dass man auf einem solchen Hügelchen wie auf einem Gletscher umhergehen kann, ohne dass die Füsse einen Eindruck hinterliessen. Aber auch die weiter fliessende Naphtha erhärtet zuletzt in eine feste Masse, oder richtiger wohl, es bleibt, nach Verflüchtigung der eigentlichen Naphtha, eine feste

Masse zurück, welche ihr beigemischt war. Ich habe am Abhange eines Berges, der im Jahre 1852 eine grosse Schlamm-Eruption mit Feuer hatte, ein kleines Flüsschen gesehen, das wie ein Lawastrom sich dahinzog und mit dicker, noch nicht ganz erhärteter Naphtha oder mit werdendem *Kir* angefüllt war. Es scheint mir also, dass dieser erhärtete Rückstand nichts anders ist, als die Substanz, welche unter dem Namen *Kir* gegraben wird, und dass die grossen *Kir*-Gruben, welche man durch eine Art Schürfen ausbeutet, vorweltliche Naphtha-Ansammlungen sind. Jetzt werden in der Baku'schen Provinz jährlich 250,000 Pud Naphtha für den Gebrauch gewonnen. Allerdings ist bei weitem die grösste Quantität dieser Naphtha völlig flüssig, welche von der festen Beimischung wenig enthält. Viel weniger, 4000 Pud etwa, wird von einer dicken Naphtha gewonnen, welche mehr schmierig als flüssig ist. Dennoch wird man leicht zugeben, dass zu einer Zeit, in welcher diese Gabe aus dem Innern der Erde gar nicht gesammelt wurde, bedeutende Lager der nicht flüchtigen Bestandtheile sich bilden mussten. Es ist auch sehr möglich, vielleicht wahrscheinlich, dass ehemals viel mehr dicke Naphtha producirt wurde als jetzt. Auf diese Vermuthung leitet die Insel *Tschelekän*, wo die Naphtha im Allgemeinen dicker ist als in der Provinz *Baku*. Weisse Naphtha kennt man in *Tschelekän* gar nicht und die schwarze Naphtha ist dicker, weniger flüssig als bei *Baku*, daher auch weniger im Preise, ja zum Theil ist sie so dick, wie in den *Keder-Chan*'schen Gruben, dass man dadurch auf den Gedanken gekommen ist, die Naphtha zu verflüchtigen und die feste Beimischung besonders zu gewinnen. Ist nun der Sublimationsprocess, welcher die Naphtha producirt, ursprünglich ein anderer auf der Insel *Tschelekän* als auf der *Apscheron'schen* Halbinsel? Oder hat vielleicht die schon alte und reichliche Schöpfung der Naphtha in der *Baku*'schen Provinz den Sublimationsprocess dadurch modificirt, dass er ihn seit vielen Jahrhunderten durch Beförderung des Abflusses erleichterte? Er scheint fast, dass die Naphtha um so reiner ist, je massenhafter die Gase mit der Naphtha hervortreten. Aus dem Gas-Vulkane, der einige Werst südlich von *Baku*, in einer Tiefe

von 3 Faden aus dem Meeres-Boden seine Auswürfe hat, und dessen Gase unser College Abich zuerst anzündete, brechen die Gase an mehreren Stellen mit solcher Gewalt hervor, dass das Wasser des Meeres sich um mehrere Zoll erhebt und die Böte von den augenblicklich entstehenden Hügeln mit Gewalt abgetrieben werden. Mit diesen Gasen wird eine farblose Naphtha ausgeworfen, die man nur momentan als durchsichtiges schillerndes Häutchen auf dem Wasser sieht, die sogleich verschwindet, aber um so deutlicher in der Luft riechbar ist. Ganz ähnliche Gasausströmungen mit reiner Naphtha sind noch an mehreren Stellen des Meeres. Eine ist unter dem Namen *Naphtha-Bank* (Нефтяная Банка) bekannt, ostsüdöstlich von der Insel *Shiloi*, und bildet vielleicht den östlichsten Winkel des Baku'schen Naphtha-Bezirkes. Der Naphtha-Geruch verbreitet sich sehr weit von hier, das Hervortreten der Gase hat aber vielleicht Niemand dauernd beobachtet, weil die Schiffer diese Stelle sehr fürchten. Es ragen nämlich drei Felsspitzen aus dem Wasser hervor, an denen die Brandung sich heftig bricht. Ich habe diese Felsspitzen auch nur aus der Ferne gesehen, und der Capitain des Schiffes wollte nicht einmal mit einem Boote näher hinanfahren lassen, da das Meer nicht völlig ruhig war und man nicht weiss, welche Felsspitzen in der Umgegend der Oberfläche des Wassers nahe kommen. Einen gefärbten Ueberzug des Wassers, wovon sogleich gesprochen werden soll, konnte ich auch hier nicht bemerken. Eben so wenig an einer dritten Stelle, südlich von *Baku*, nahe bei der Insel *Duwannoe*, wo ich (wahrscheinlich zuerst, 1855) Ausströmungen von Gas und Naphtha fand. Diese Ausbrüche sind vielleicht ganz neuen Ursprungs, da in *Baku* weder die Marine-Officiere noch die Schiffer früher etwas davon erfahren zu haben scheinen. — Dass die unreine schwärzliche oder dunkelgrüne flüssige Naphtha auf dem Meere einen lange bleibenden Rückstand hinterlässt, kann man sehr gut an den beiden Privatbrunnen beobachten, die wenige Werst südlich von *Baku* dicht am Ufer sich finden. Bei stillem Wetter sieht man die ganze Bucht mit einem dünnen braunen Häutchen bedeckt. Dicker wird dieser Ueberzug auf dem Lande, wo sich aus dem aus-

geworfenen Wasser kleine Wasserläufe bilden, auf denen die Naphtha schwimmt. In den reichlich fliessenden Brunnen dieser Art steigen sehr viele Gasblasen auf, so dass man ein starkes Brodeln hört. Unter den Naphthaquellen, die wegen zu geringer Ausbeute nicht benutzt werden, sind auch in der *Baku*'schen und *Schemacha*'schen Provinz viele, die eine dicke Naphtha liefern. Dass in diesen auch die Gasentwickelung unbedeutend ist, kann nicht auffallend sein, da man überhaupt geringe Thätigkeit erkennt. Allein auf der Insel *Tschelekän*, wo doch viele Brunnen einen bedeutenden Ertrag geben, war es mir auffallend, an keinem der von uns gesehenen Brunnen ein Aufsteigen der Gase zu hören. Ich muss freilich hinzufügen, dass unsere Excursion nur eine sehr beschränkte war, und wir zu dem reichsten Brunnen, *Kara-Süle*, gar nicht gekommen sind. Darum möchte ich die geringere Gasentwickelung mehr als eine Frage betrachten, die ich künftigen Besuchern stelle.

Bezweifeln kann ich aber nicht, dass der *Neftedegil* von *Tschelekän* mit dem *Kir* Baku's identisch ist. Der erstere hat allerdings mehr Naphtha-Geruch und ist auch weicher, formbarer, allein dieser Unterschied dürfte wohl daher rühren, dass er mehr Naphtha enthält als der gegrabene *Kir*, wenigstens als der, den ich kennen gelernt habe. Auch dieser liess, wie er aus der Erde kam, an den Probestücken noch einigen Naphthageruch erkennen, verlor diesen aber fast vollständig und wurde härter, brüchiger, nachdem er einige Monate an der freien Luft gelegen hatte. Eben so wenig möchte ich bezweifeln, dass er eine Beimischung der unreinen Naphtha ist, welche bei der Verflüchtigung derselben zurückbleibt. Ich begreife daher gar nicht, wie ein Naturforscher [3]) nach einem längern Aufenthalte auf *Tschelekän* sagen konnte, dass in dem entsprechenden Brunnen (wohl mehr Grube) »sich die beste, feinste Naphtha ansammelt.... Man gräbt diese feste Naphtha und benutzt sie zur Feuerung. Man zieht durch sie einen Docht und macht so Lichte aus ihr; sie brennt ohne den üblen Gebruch der Naphtha«. Also die feinste Naphtha wäre

3) Eichwald. Peripher. des Caspischen Meeres, I, S. 306.

fest! und gäbe beim Verbrennen keinen Naphtha-Geruch! — Wir haben von dieser »besten, feinsten« Naphtha 100 Pud mitgenommen in Blöcken, von denen einige 1 bis 2 Pud wogen — und davon hat sich nichts verflüchtigt, den Naphtha-Geruch spürte man nicht etwa auf dem ganzen Schiffe, sondern nur in der Nähe der Blöcke. Man muss wohl annehmen, dass Hr. Staatsrath Eichwald den *Neftedegil* selbst gar nicht gesehen hat, und dass er aus der verwirrten Beschreibung der Turkmenen schliessen zu müssen glaubte, er sei das Product einer Destillation. Wirklich sagt der genannte Naturforscher: »Man zündet in der Tiefe ein Feuer an; durch die Wärme verflüchtigt die Naphtha und sammelt sich in der Höhe als geläuterte, von den fremden Beimischungen befreite Masse; sie hat dann ein schwarzes, zähes Ansehn und ist so weich, dass man sie mit dem Messer sehr gut schneiden kann.« Aber Naphtha ist noch viel weicher, so dass man sie mit dem Messer nicht schneiden kann, und *Neftedegil* heisst, wie mir Kenner der tatarischen Sprache und des turkmenischen Dialectes sagen, gradezu: naphthalos oder naphthafrei. Wir haben leider das Verfahren beim Reinigen auch nicht gesehen, weil die Arbeit eingestellt war, man beschrieb aber den sehr einfachen Process so: Die dicke schmierige Naphtha, wie sie aus dieser Grube gewonnen wird, bringt man in besonders dazu in den Lehm gegrabene Gruben, oder wenn die Reinigung noch vollständiger erreicht werden soll, in Kessel [4]) — und zündet sie an; die eigentliche Naphtha verbrennt und der *Kir* oder *Neftedegil* wird durch die Hitze völlig flüssig, die beigemischten Erdtheile fallen nun zu Boden. Man lässt das Residuum erkalten und kann dann den unreinen Bodensatz abtrennen, oder man giesst den noch flüssigen *Neftedegil* von seinem Bodensatze ab, um ihn dann abkühlen zu lassen. Dass die Naphtha verbrennt, ist nicht meine Erklärung, sondern es sind die Worte *Reder-Chan's*, der ganz gut russisch spricht. Ich möchte nur hinzusetzen, dass ohne Zweifel auch ein Theil

4) Die oben erwähnten grossen Blöcke von *Neftedegil* waren ohne Zweifel in Lehmgruben erstarrt, die andern werden aus den Kesseln gekommen sein.

des *Neftedegil* verbrennt — aber die viel flüchtigere Naphtha fast vollständig.

Der geologische Bau der Insel wird sehr deutlich, wenn man um die südliche Landspitze, welche die ehemals selbstständige Insel *Derwisch* bildet, herum nach der Westküste segelt. Man sieht hier die Höhe der Insel jäh abgerissen und der Abriss zeigt ungemein deutliche Schichten, die im Osten in schwächerem Winkel östlich, im Westen in stärkerem Winkel nach Westen einschiessen, in der Mitte mit schwachen Undulationen erhoben sind. Diese Schichten bestehen aus Thon, der so wenig Festigkeit hat, dass er wohl mehr auf den Namen Schieferthon als Thonschiefer Anspruch machen dürfte. Er ist so brüchig, dass er, so weit er trocken liegt, nicht nur bei dem geringsten Drucke bricht, sondern sehr leicht ganz zerfällt. So sanken wir auf einem Fusssteg, den wir auf einem Absatze hinaufstiegen und der doch sicher nicht oft betreten wird, da er keinesweges zu dem gewöhnlichen Landungsplatze führt, bis über das Knie in einen losen Thonstaub. Sucht man, um die Ermüdung zu vermeiden, benachbarte Bruchstücke der Schichten zu erreichen, so bricht ein Theil derselben unter dem Fusse gleich so vielfach, dass man die Bildung jenes Staubes vor Augen hat. Diese Schichten sind häufig von dünnen Gängen von jener Substanz durchzogen, die wir *Kir* genannt haben. Aehnliche Gänge müssen aber, wenn auch seltener, in viel grösserer Mächtigkeit vorkommen, denn man findet am Meeres-Strande grosse Blöcke, die vorherrschend aus *Kir* bestehen, der hier, wegen der fortgehenden Berührung mit Feuchtigkeit, nicht zu der Härte gelangt, deren er fähig ist, aber doch nicht im Wasser zerrinnt, da er als eine wachsähnliche Masse dieses nicht aufnimmt. Oben auf dieser Höhe findet man eine Menge Naphtha-Brunnen und zwar meistens auf dem Gipfel kleiner Kegel. Der Sand liegt hier nur ganz oberflächlich, in einer dünnen Schicht aufgeweht. Die ausgetrocknete und eingeschrumpfte Naphtha oder vielmehr *Kir* bildet häufig um die Brunnen herum ein hartes Pflaster, aus flachen Stücken bestehend. In andern niedrigern Gegenden ist der Sand mächtiger, doch scheint er mir überall nur ein späteres Geschenk des Meeres,

das ihn auswarf und seine Vertheilung den Winden überliess, so wie es seinerseits den Sand früher durch die Winde aus der östlichen Sandwüste erhielt. Nicht ganz gleichgültig ist mir diese Bemerkung, denn sie soll mir den Nachweis begründen, dass die Insel *Tschelekän* aus einem von unten gehobenen Thonlager besteht und im Wesentlichen den gehobenen Inseln der Westküste gleichkommt, über die ich bei einer andern Gelegenheit zu sprechen haben werde, da ich viele derselben besucht habe. Auch auf *Tschelekän* gibt es Salsen, obgleich die Thonkegel sich mehr an den Naphthagängen gebildet zu haben scheinen. Auch hier giebt es gebrochene Sandsteinschichten, von denen ich jedoch nur dünne Bruchstücke und nicht zahlreich sah, und mächtige Bruchstücke muschelreichen Kalks, die wohl nicht weit her nach *Tschelekän* getragen, sondern wahrscheinlicher von *Tschelekän* weit herum geworfen sind. Ich sah zwar von diesen Kalkstein-Klötzen auf *Tschelekän* sehr wenig, allein Hr. Eichwald beschreibt sie ausführlich. Der fossile Inhalt einiger scheint nach der Beschreibung so, dass ich darin den Inhalt der festen Concretionen zu erkennen glaube, die man oben an der *Wolga* bis *Kamyschin* ausgewaschen findet. Sollte diese Uebereinstimmung sich bestätigen, so wäre hier noch eine ältere Schicht durchbrochen, als sich auf den andern Inseln mir kundgegeben hat.

Die Vegetation ist ausserordentlich ärmlich. Auf den beschränkten von uns durchwanderten Strecken sah ich ohne Ausnahme nur Salzpflanzen vegetiren, und ich hätte leicht zu dem Glauben verleitet werden können, dass auf der ganzen Insel keine anderen wachsen, wenn ich nicht ein trockenes, hohes Gras gesehen hätte, das zu einer Art roher Stricke verwendet wird. Es wächst ohne Zweifel auf den Sandhügeln der Küste, wo auch wohl noch andere Pflanzen sich finden werden, denn auch hier wird der Sand der allgemeinen Regel folgen, dass er leicht ausgewaschen wird. Der Thon und Lehm dagegen ist sehr salzhaltig und vielleicht auch salzzeugend.— Die hiesigen Salzablagerungen sind bekanntlich sehr bedeutend und bilden einen ansehnlichen Handels-Artikel auf dem Kaspischen Meere.

So arm auch die Pflanzenwelt ist, so fehlt es doch an In-

secten nicht und an deren Verzehrern, den Amphibien. Dass ich unter den erstern eine völlig neue Form zu entdecken glaubte, mag freilich meiner geringen Bekanntschaft mit denselben zuzuschreiben sein. Mehr noch fiel mir die Mannigfaltigkeit der letztern auf einer kleinen Insel auf. Obgleich unser Aufenthalt nur auf wenige Stunden beschränkt war, fanden wir doch mehre Arten, die in der *Fauna Caspica* bisher entschieden nicht genannt sind. Dazu gehört ein *Phrynocephalus*, der sehr häufig war. Dagegen liess sich *Phrynocephalus helioscopus*, der bei *Mangischlak* so gemein ist, hier gar nicht sehen, wohl aber trafen wir auf dem noch kürzern Besuche im Krasnowodsker Busen einen *Phrynocephalus* von derselben Gestalt, wie auf *Mangischlak*, aber sehr verschiedener Färbung. Pallas sagt von seiner *Lacerta helioscopa: Semper, quod mirum, colorem soli in quo degit imitatur, ut sedentem saepe vix distinguas.* Die unsrige hat grosse paarige schwarzbraune Flecken auf hellem Grunde, während die *Mangischlak*'sche ein so buntes Gemisch von Farben auf dem Rücken trägt, dass man diese Harlekins-Jacke mit wenigen Worten gar nicht beschreiben kann. Hätten nicht beide das rostrothe Fleckenpaar im Nacken und hätte nicht das *Krasnowod*'sche Exemplar auch etwas von der Orange-Färbung der Unterfläche der Schwanzspitze, welche in der *Mangischlak*'schen so auffallend, man möchte sagen so brennend ist, man würde sich schwer entschliessen, beide für identisch zu halten. Zufällig war das scharf- und grossgefleckte Exemplar am Fusse eines Porphyr-Felsens gefunden, allein den Boden von *Mangischlak* wird man wohl nicht buntfarbig nennen können, wenn man auch Pallas Worte ernsthaft nehmen wollte. In der Beschreibung der zweiten Reise sagt er etwas bestimmter, dass die Grundfarbe dieser Eidechse immer mit der Farbe des Bodens übereinstimmt. Aber die Grundfarbe des Steppenbodens ist, ausser den kleinen Stellen wo er von Humus überdeckt ist, überall ein schmutziges Gelb, oder röthlich-gelb. Darnach müsste auch die Grundfarbe dieser Eidechse eben so sein. Ueberhaupt wird man Pallas in Bezug auf die Amphibien weniger als Autorität nehmen dürfen als für die Säugethiere und Vögel, zum Theil auch für die Fische. Von seiner *Lacerta*

caudivolvula sagt er, dass sie bei Ansicht eines Feindes schnell den Schwanz in eine Spirale rollt, was er bei keiner andern Art gesehen habe. Einer unserer Reisegefährten, Hr. Obrist v. Tiesenhausen, hielt einen auf *Tschelekän* gefangenen *Megalochilus auritus* drei Tage lang lebend in einem Glase. Dieser hielt die ganze Zeit hindurch den Schwanz in der schönsten Spirale auf dem Rücken. Dass er uns dabei unaufhörlich für Feinde angesehen hat, bezweifle ich, da er zuletzt so matt war, dass die Augen meist geschlossen blieben. Noch auffallender war es mir, dass er den Leib in halb aufgerichteter Stellung hielt, indem er die Vorderfüsse so gestreckt aufstützte, dass der Vorderleib auf mehr als zwei Zoll gehoben war, die Hinterfüsse aber in allen Gelenken in starker Bewegung erhielt und mit dem After den Boden fast berührte. Obgleich der beschränkte Raum des Glases auf diese Stellung einwirken mochte, erinnerte sie doch mit dem gleichzeitig aufgerollten Schwanze sehr lebhaft an das Bild eines aufwartenden Hundes, was mir bei einer Eidechse sehr auffallend war. Die Spirale war aber viel vollständiger bei der Eidechse, denn sie bildete fast zwei volle Windungen. Ausser diesen Amphibien fanden wir auf *Tschelekän* noch einen *Gecko* und eine Schlange von ganz südlicher Form, sehr lang und dünn, von silbergrauer Grundfarbe mit mehreren lebhaft gefärbten Längsbinden am Kopfe — eine Form wie die *Dendrophis* der heissen Zone, nur sehe ich nicht, dass die Mittelschuppen des Rückens breiter wären als die seitlichen. Nach Bäumen würde sie auch wohl in *Tschelekän* vergeblich suchen.

Ueberblicke ich, was ein längerer Aufenthalt in *Mangischlak* und flüchtige Besuche auf andern Punkten der Ostküste des Kaspischen Meeres, wohin auch die Insel *Tschelekän* zu rechnen ist, mir gezeigt haben, so muss ich glauben, dass für die Zoologie, besonders aber für die Klasse der Insecten und Amphibien hier noch viele Bereicherungen zu haben sind, besonders wenn man zu den Besuchen den Frühling wählen und sie dauernder machen kann. Sehr auffallend ist die Verschiedenheit dieser Fauna von der der Westküste, die um Vieles mehr durchsucht ist. Obgleich vom nördlichsten Winkel an bis an den *Astrabat*'schen Meerbusen nur unfruchtbare

Wüsten sich erstrecken, haben Eichwald's und meine flüchtigen Besuche vereint doch schon eine Mannigfaltigkeit der Amphibien zusammengebracht, wie man sie kaum erwartet haben sollte. So wie ich manche von Eichwald's Amphibien nicht gesehen habe — den merkwürdigen *Psammosaurus Caspicus*, *Tomiris Oxyuna* und andere, so sind gewiss noch viele uns beiden entgangen. Im südlichsten Winkel schliesst sich der unfruchtbaren Sandfläche ein reicher Grasboden und bald darauf die gebirgige Waldregion an, wo wieder andere Formen sein müssen. Die Insel *Aschur-Ade*, auf welcher unsere Flotten-Station sich befindet, ist freilich nur eine musterhaft öde Sandbank und die Halbinsel *Potemkin* scheint nicht viel reicher. Aber die russische Factorei auf dem Festlande, am Saume der Waldregion, würde einem sammelnden Entomologen einen eben so sichern und bequemen Aufenthalt gewähren, als die Umgebung reiche Ausbeute verspricht. Ich habe das erst bei einem Besuche, der nicht nach Stunden, sondern nach Minuten zu messen war, erkannt, nachdem ich leider bei dem diesjährigen Besuche mich hatte bestimmen lassen, eine Excursion nach *Aschref*, dem Eldorado unserer Seeleute, mitzumachen. Aber auf dem Wege nach *Aschref* muss man zuvörderst eine wüste Strecke von mehr als einer Meile zurücklegen, bevor man die Waldregion erreicht, und gelangt man bis an diese, so wird man durch eine Art Stadt oder ein Dorf, das den Boden in Culturzustand erhält, in einen grossen Garten geleitet, der zwar schön ist und seine naturhistorischen Interessen hat, aber doch eben nur ein Garten in einem Walde bleibt.

Habe ich auf die Thierwelt der Ostküste einen Blick geworfen, so sei auch dem Menschen ein Wort gewidmet, aber nur in naturhistorischer Hinsicht. Ich stimme im Allgemeinen Hrn. Prof. Eichwald bei, dass die Weiber der Turkmenen ganz kalmückische Gesichtsbildung haben — so weit ich sie gesehen habe — die Männer aber eine rein tatarische, nur möchte ich den Männern mehr Verschiedenheit zuerkennen, als eine bestimmte tatarische Form. Auch gestehe ich gern, dass ich eine rein tatarische Gesichtsbildung nicht anzugeben

weiss. Es kommt darauf an, wo und wie die Lösung dieses anscheinenden naturhistorischen Parodoxons zu suchen ist.

Auf der Rückreise von *Baku* nach *Astrachan* besuchten wir die Insel *Swätoi*, die, östlich von der *Apscheron*'schen Halbinsel gelegen, zu der Kette der gehobenen Inseln gehört, obgleich sie viel flacher ist als *Tschelekän*. Der Admiral Wassiljew hatte hier den Versuch einleiten lassen, das ausströmende brennbare Gas zu einem Leuchtthurme zu benutzen, der für die *Apscheron*'sche Meerenge (zwischen der ebenso genannten Halbinsel und der Insel *Swätoi*) sehr wünschenswerth ist, da die meisten Schiffe, die nach Süden gehen, diese Strasse wählen, sie aber so eng ist, dass man in der Dunkelheit nicht hoffen darf, sie zu finden. Lange schon haben die industriösen Chinesen die brennenden Gase der Tiefe zu ökonomischen Zwecken zu benutzen gelernt; in neuern Zeiten haben auch die eben so industriösen Amerikaner im Staate *New-York* sie benutzt, um ein Dorf mit Gaslicht zu versehen. Die ausserordentliche Menge von Gas, welche in der Provinz *Baku* und in andern transkaukasischen Gegenden aus den reinen Salsen, den sogenannten Schlammvulkanen und aus den Spalten des trocknen Felsbodens hervordringen, haben bis jetzt nur dazu gedient, andächtigen Feueranbetern, zur Zeit der harten Verfolgungen durch den Islam, zur Anbetung und zur Zuflucht zu dienen. Jetzt aber, nachdem ihnen ein Tempel mit Wohnungen durch den Indier Mogundassow gebaut ist, die Gaben neugieriger Fremden ihnen reichlich fliessen und keine Art von Verfolgung ihnen hier droht, scheint die Verehrung des Feuers nicht mehr Bedürfniss des Herzens oder eifrigen Glaubens, sondern ein Gaukelspiel arbeitscheuer Speculation geworden zu sein. Vielleicht irre ich mich — aber einen widerlichen Eindruck macht es nothwendig, dass die Andacht jedes Mal rege wird, wenn Fremde in die Kapelle treten. Der Feuerdienst ist ein Schauspiel, zu welchem Fremde durch den imposanten Anblick gewaltiger Gasflammen, für welche der Stoff aus der Erde dringt, gelockt werden. Die Gase, die unweit *Baku* aus dem Meere aufsteigen, dienen seit Abich's Anwesenheit zu einem Schauspiel reinerer Art, in welchem das Gefühl nicht verletzt wird durch

Herabwürdigung der höchsten Interessen der Menschheit. Man ladet den Fremden ein, das Meer brennen zu sehen. Eine ökonomische Benutzung besteht in diesen Gegenden bis jetzt nur darin, dass man dicht neben dem indischen Tempel kleine Gruben in den Boden gemacht hat, in denen man, ohne anderes Feuermaterial als die aufsteigenden Gase, Kalk brennt. Gelänge es nun, mit der aus der Erde aufsteigenden Luft ein Feuer zu unterhalten, welches die Schiffe sicher über das Wasser leitet und sie vor dem Stosse an den Erdboden bewahrt, so würden die vier alten aus der Geltung gekommenen Aristotelischen Elemente sich wieder vereinigen, um der neuen industriösen Richtung zu dienen, *auri diva fames*, — und zwar am Kaspischen See, um welchen der Gang der Zeiten bisher die Kultursitze herumführte, ohne sie ans Ufer des Sees oder gar auf seine Inseln gelangen zu lassen. Würden da unsere neuen Freunde, die Bewohner Albions, welche die Civilisation nach dem *auri diva fames* abmessen, noch behaupten können, dass Russland nicht für die Civilisation thätig ist?

Wie weit ist nun dieser neue Versuch gediehen und was ist von seinem Gelingen zu erwarten? Wir landeten an der Nordspitze der Insel, wo der Leuchtthurm seinen Zweck völlig erfüllen würde, und gelangten bald in eine flach-kesselförmige Vertiefung, ohne Zweifel erzeugt durch eine ehemalige heftige vulkanische Eruption, deren Auswurf vorherrschend aus Wasser bestanden haben wird. Man schreitet nämlich, wenn man von Westen aus der Meerenge kommt, über viele aufgerissene Schichten von Sandstein weg indem man in das Thal steigt, welches glatt nach Osten in die See ausläuft, wie ein breites trockenes Flussbette. Offenbar ist hierher das Thal durch fliessendes Wasser ausgerissen. Jetzt sind im Boden des Thales noch einige kleine Salsen, welche eine geringe Quantität salzigigen Wassers mit mässig starker Entwickelung von Luftblasen von sich geben. Die noch nicht überdeckten Salzquellen hatten nur ein Paar Fuss im Durchmesser. Ueber zwei derselben waren Gemäuer in der Form von Schornsteinen mit verengter Mündung auf etwas mehr als Menschenhöhe aufgeführt. An den Mündungen war das Gas angezündet und brannte seit ein Paar Tagen mit ansehn-

licher Flamme. Aber von Zeit zu Zeit war eine Explosion erfolgt, welche ein Mal Steine aus dem Gemäuer geschleudert hatte — und jedes Mal war, wie sich erwarten lässt, nach der Detonation die Flamme des Gases verlöscht. Dasselbe Phänomen erfolgte auch ein Mal wärend unserer Anwesenheit ohne Verletzung des Schornsteins. Dass sich atmosphärische Luft dem brennbaren Gase beigesellt hatte, schien mir nicht zu bezweifeln, doch war es nicht sicher zu bestimmen, auf welchem Wege sie eingedrungen war. Sie konnte durch das Gemäuer selbst gedrungen sein, da dieses aus sehr unregelmässigen Steintrümmern, mit vielem Lehm verbunden, bestand. Der austrocknende Lehm, an manchen Stellen sehr dick liegend, musste nothwendig grosse Risse bekommen haben; sie konnte aber auch durch den rissigen Boden selbst eindringen. Für solches Eindringen konnte der Luftzug, erzeugt durch die Erwärmung am obern Ende des Schornsteins, den Grund abgeben. Forderte der Luftzug mehr Luft als das Einströmen des Gases betrug, so musste er nothwendig von der Seite oder von unten atmosphärische Luft einsaugen, wo diese irgend Zutritt gewinnen konnte. Auch war die obere Oeffnung des Schornsteins ziemlich weit und wenn die Gase sie nicht ganz ausfüllten und die Strömung nicht hinlänglich war, um die äussere Atmosphäre abzuhalten, konnte diese auch von hier von Zeit zu Zeit eindringen. Das Einsetzen eines verschmierten engern eisernen Rohrs würde diesen Detonationen wohl ein Ende machen. Jedenfalls möchte ich nicht bezweifeln, dass die Vereinigung der Gase aus wenigstens drei Salsen hinlängliche Nahrung für einen Leuchtthurm geben würde. Aus einer der unbedeckten Gasquellen sammelte der Ingenieur-Obrist Tiesenhausen das Gas, indem er aus einer mitgebrachten Kruke, einem elastischen Rohre und einem hier vorgefundenen Trichter, durch *Kir* verschmiert, eine pneumatische Wanne improvisirte.

Es wurden zuletzt auch zwei aus dem Meere hervorragende Felsspitzen, die unter dem Namen der »*Zwei Brüder*« (Два брата) bekannt sind, besucht, um die Ansicht der mit uns reisenden Ingenieure zu vernehmen, wie diese gefährlichen und von den Schiffern sehr gefürchteten Klippen unschädlich ge-

macht werden könnten. Ob hier ein zweiter *Eddingstone* erstehen oder ein schwimmender Majak, d. i. ein Schiff mit einer Laterne, die gefährliche Stelle anzeigen soll, darüber konnten die Kunstverständigen sich nicht gleich einigen. Diese Klippen liegen auf dem graden Wege von *Derbent* nach der *Apscheron*'schen Strasse und ragen aus tiefem Meeresbette hervor, so dass sie nicht länger unbeachtet bleiben dürften, seitdem der Gross-Admiral dem vernachlässigten Kaspischen Meere sein Interesse zugewendet hat. Mir war es interessant, dass die Richtung und der Bau der Klippen deutlich nachwies, dass sie den Gipfel eines Felskammes bilden, der den Kämmen gleichkommt die von NW. nach SO. laufend, auf der Osthälfte der *Apscheron*'schen Halbinsel vorragen, mit sehr steilem Abfalle nach NO. und geringerem nach SW. Ganz eben so ist der Bau dieser Klippen. Man fand dicht am Felsen nach NO. drei Faden Tiefe, nach SW. sanftere Neigung. Auch besteht jede Insel (die grössere hat 40 Faden Länge) aus mehrern zackigen Spitzen, von denen die äussersten bei dem jetzigen Stande des Meeres durch Wasser zu Nebeninseln abgesondert waren. Die Substanz ist Sandstein oder vielmehr ein Sandstein-Conglomerat, denn es sind einzelne grössere Bruchstücke eingemengt. Die Höhe über dem Meeresspiegel wurde zu 9 Fuss bestimmt, was künftig zum Urtheil über die Veränderungen im Meeresspiegel dienen könnte. Indessen wird man ohne Zweifel eine bleibende Marke in den Felsen hauen, da der Gross-Admiral, wie wir oben bemerkten, auch auf die Anlage bleibender Zeichen schon Bedacht genommen hat, um ein sicheres Material für die Kenntniss der Niveau-Veränderungen zu erlangen. Einen passendern Punkt als an diesen Felsen, entfernt von allen Küsten, kann man kaum finden.

Am meisten hat es mich aber interessirt, dass auf dieser Fahrt zuerst ein ernsterer Versuch gemacht ist, den Boden des tiefen Beckens zu erreichen und aus der Tiefe Wasser zu schöpfen. Die erste Aufgabe ist zwar nicht ganz gelöst, weil auf dem Dampfschiffe nicht so viel disponibles Seil sich vorfand, als nöthig war, um von der Stelle des Versuchs bis an den Boden zu gelangen. Indessen scheint schon dieses Ergeb-

niss interessant; da es die sehr bedeutende Bodensenkung nachweist und es muss auf die Erfolge des Obristen Iwaschinzow begierig machen. Die andere Aufgabe scheint mir gelöst, denn wenn die Temperatur und der Salzgehalt des Wassers aus der Tiefe von 300 Klaftern bekannt sind, so wird man auch auf andere Tiefen schliessen können. Ich muss über diese Versuche umständlicher sprechen, da sie es eigentlich sind, die mich zu einem Berichte an die Akademie veranlasst haben, und ich die vorhergehenden gemischten Mittheilungen nur als einleitendes Beiwerk zu betrachten bitte.

Während das nördliche Drittheil des Kaspischen Meeres ungemein seicht ist, und nur sehr langsam an Tiefe zunimmt, ist bekanntlich das grosse Becken sehr tief, obgleich es an der Nähe der Ostküste, mit Ausnahme der Mangischlak'schen Höhen mehr oder weniger seicht ist. Schon die Gestaltung der Ufer, die in der Mitte der Länge dieses grossen Beckens gegen einander vorspringen, deuten eine Scheidung des allgemeinen Beckens in zwei gesonderte an. Die Tiefen bestätigen diese Trennung. Zwischen der *Apscheron*'schen Halbinsel und der *Naphtha*-Insel (*Tschelekän*) reichen mässige Tiefen viel weiter als mehr südlich und nördlich. Mehr lässt mit Sicherheit sich nicht sagen. Die Admiralität hat zwar vor nicht sehr langer Zeit eine Lothung zwischen beiden genannten vorragenden Punkten angeordnet. Das Resultat ist aber nicht vollständig bekannt geworden, vielleicht weil man es nicht genügend fand. Man weiss nur, dass man in dem mittleren Drittheile oder etwas mehr den Grund nicht erreichen konnte. Ob das untersuchende Schiff nicht mit hinlänglichen Tauen versehen war, ob man nicht gehörig stille See abwarten mochte oder konnte, ist mir völlig unbekannt. Wenigstens hat die immer noch sich erhaltende Sage, dass ehemals ein trockner Weg beide Becken geschieden habe, wofür man die albernsten Beweise anführt, orientalische Mährchen und sogar Wagenspuren, die so deutliche Spuren der abfliessenden Regenwasser sind, wie sie nur sein können, — durch diese Unternehmung keine Stütze erhalten. Die bisher in der Nordhälfte des grossen Beckens notirten Tiefen lassen eine rasche Senkung des Bodens von der Westküste aus zwischen *Tarki* und

dem Anfange der Halbinsel *Apscheron* erkennen und führen auf die Vermuthung, dass die grösste Tiefe ungefähr in der Höhe von *Derbent*, der Westküste näher als der Ostküste, sich finden möchte. In der Südhälfte des Beckens nimmt die Tiefe am raschesten an der Südküste zu. Man kann daher im Centrum des Bogens, welchen das *Elbrus*-Gebirge von seinem Anfange aus der *Moganis*chen Steppe bis *Astrabat* bildet, die tiefste Stelle des Kessels erwarten, so wie in der nördlichen Hälfte die grösste Tiefe den Gebirgsmassen *Dagestans* gegenüber liegt. Auf Kosten der Nachbarschaft scheinen die Berge sich erhoben zu haben. Auf der Höhe von *Derbent* sind wir beide Male mit scharfem Winde gegangen. An eine erfolgreiche Untersuchung der Tiefe war nicht zu denken. Aber als wir von *Enseli* nach *Astrabat* gingen, trat auf der Mitte des Weges völlige Windstille ein. Ich machte daher dem Admiral den Vorschlag, hier die Tiefe zu messen und Wasser zu schöpfen, worauf er die Gefälligkeit hatte sogleich einzugehen. Der Gang des Dampfschiffes wurde angehalten, dann dem Schiffe eine langsame rückgängige Bewegung gegeben bis es vollkommen still zu stehen schien. Der Punkt der Beobachtung wurde von den Steuerleuten möglichst genau auf 37° 18′ nördl. Breite und 51° 15′ östl. Länge von Greenw. bestimmt. Wir waren nach der Karte nur 42 Seemeilen von der Küste entfernt, Fort *Balfrusch* gegenüber, doch mehr westlich. Es wurden mehrere Lothe, zusammen von 3 Pud (120 russ. Pfund), an ein Seil gebunden, und alle nicht bloss an der Basis, sondern von allen Seiten mit Talg bekleidet, damit sie, in welcher Lage sie auch den Boden berühren möchten, Zeichen von ihm heraufbrächten. Man erwartete ziemlich allgemein bei dieser Nähe der Ufer mit 200 Faden den Boden zu erreichen. Es wurde daher dem Seile nicht viel mehr Länge gegeben. Allein der Boden war nicht erreicht und die 3 Pud zogen stark nach unten. Es wurde nun noch ein disponibles Seil während des Versuches angeknüpft, so dass die ganze Länge des Seiles 287 Faden betrug. Der Boden wurde dennoch nicht erreicht und die aufgezogenen Lothe zeigten keine Spur einer Berührung mit ihm. Das Anknüpfen des Seils während des Versuches hatte diesen etwas verlängert (er währte

35 Minuten) und am Ende desselben zeigte sich, dass das Schiff von einer kaum merklichen Brise ins Treiben gebracht war. Es wurde noch ein disponibles Seil aufgefunden und an das frühere befestigt, — mehr hiess es wäre nicht da — um noch einen Versuch zu machen. Es sollte nun aber zugleich Wasser geschöpft werden, zu welchem Zwecke ich schon im Voraus einen Parrot'schen Bathometer mitgenommen hatte, und zwar denselben, mit welchem Hr. Lenz seine Beobachtungen in der Südsee gemacht hatte. Unter das Bathometer wurde noch ein schweres Bleiloth befestigt, dieses Mal aber der Talg ganz glatt gestrichen und feine Zeichen wurden mit einem kleinen Schlüssel in ihn eingedrückt. Das erste Mal war diese Vorsicht unterlassen, so dass, wenn das Loth über festen Felsgrund hinglitt, kein sicheres Merkmal zurückbleiben konnte. Auch dieses Mal reichte das Seil nicht bis auf den Grund, denn der Talg kam völlig abgeglättet wieder herauf und keins der kleinen Zeichen war verletzt. Das Bathometer hatte seine Aufgabe vollkommen gut erfüllt. Das heraufgebrachte Wasser zeigte genau 15° R. Temperatur. Die Temperatur des Wassers an der Oberfläche des Meeres wurde $21\frac{1}{2}$° R. gefunden. Der wahre Unterschied wird aber wenigstens 7° sein. Der Versuch hatte 22 Minuten gedauert, wovon ungefähr 14 auf das langsamere Hinablassen und 8 auf das raschere Heraufziehen gingen. Dann musste das Wasser erst in ein anderes Geschirr gegossen werden, da das ursprünglich zum Bathometer gehörige Thermometer nicht mehr vorhanden war und ich es in *Astrachan* nicht ersetzen konnte. Die Oeffnung für das Thermometer war durch einen Pfropfen gut verschlossen. Das Aufziehen durch wärmere Wasserschichten und das Ausgiessen in ein wärmeres Geschirr mussten doch einen halben Grad R. Wärme hinzugefügt haben. Am wenigsten hat wohl das Ablesen durch das Thermometer gestört, da ich mich dazu wie zu ähnlichen Beobachtungen jetzt eines Greiner'schen Badethermometers bediene, das mir Hr. Moritz in *Tiflis* sehr empfohlen und mitgegeben hatte. Es hat bei einer grossen Quecksilberkugel eine sehr dünne Glashülse um dieselbe und nimmt in einer Flüssigkeit, wenn es etwas in derselben bewegt wird, schnell dessen Tem-

peratur an. Die Grade der Skale sind zwar nur kurz, so dass ich nur die Viertheile mit Sicherheit abschätzen kann; es kann also nicht für alle Beobachtungen im Kabinet genügen. Aber für die Reise empfahl es mir Hr. Moritz und als Reise-Thermometer empfehle ich es nachdrücklich Allen, die es noch nicht gebrauchen sollten, wie es mir ging. Trotz seiner scheinbaren Hinfälligkeit, da es in einem leichten Futteral von dünner Pappe verkauft wird, liegt es doch sehr sicher in der Brusttasche, in der ich es nun seit 9 Monaten auf allen Reisen trage und über den kaukasischen Weg, der wenige seines Gleichen in Steinterrassen hat, so wie über die nicht minder gefährlichen Gruben des *Terek-Kislär*'schen Weges, beim Uebergange des Frostes in Thauwetter, unversehrt gebracht habe. In derselben Zeit habe ich zwei Thermometer in starker Glashülse, und diese in einem viel festern Futteral, eingebüsst. Dem einen war das Lager in einer weich gepolsterten Wagentasche angewiesen. Aber ein guter Stein im Wege und ein ungeschickter Kutscher warfen mich mit dem Kopfe so stark gegen diese Tasche, dass dieser zwar nur eine Beule davontrug, die dicke Glashülse des Thermometers aber trotz der festen Kapsel eingeschlagen wurde. Einem andern sprang die Hülse in einer heissen Quelle, in die er nicht langsam genug eingeführt wurde. Das Greiner'sche Bade-Thermometer ist durch seine Kleinheit nicht nur gesichert, sondern auch fähig in jede gute Quelle eingeführt zu werden. Indessen rathe ich doch, ihm noch eine umschliessende Hülse von lakirtem Leder oder Metall zu geben, wenn man Wasser in freier Luft zu beobachten hat. Ein Windzug lässt nämlich die Quecksilbersäule beim Ablesen schnell fallen, was leicht vermieden wird, wenn man die vorgeschlagene Hülse mit Schnürchen an den obern Glasring des Thermometers befestigt und mit der Hülse etwas Wasser mit aufzieht, in dem die Kugel weilt. Bis zu welcher Tiefe das Bathometer gelangt war, kann ich nur annähernd bestimmen. Es waren bei diesem Versuche 345 Faden (zu 6 Fuss russ. oder engl.) herabgelassen, aber das Treiben des Schiffes nahm während des Versuches merklich zu, und das obere Ende des Seiles wich, als es ganz abgelaufen war, so weit von der graden Linie ab, dass, wenn

man das Seil in seiner ganzen Länge grade gestreckt annahm, nur eine Tiefe von 285 Fuss sich berechnen liess. Indessen da die Brise während des Herablassens merklicher wurde, überhaupt die beiden bewegenden Kräfte, das Herabziehen durch das Bathometer mit dem Bleiloth nach unten, und die Seitenbewegung durch das Schiff, an den beiden Enden des Seiles sich befanden, der Widerstand des Wassers aber auf die ganze Länge desselben wirkte, so musste das Seil wohl eine Curve beschreiben, deren oberes Ende mehr der Ausdruck der Bewegung des Schiffes, das untere mehr der Ausdruck des Gewichtes war. Ich zweifle daher nicht, dass die Tiefe bedeutend mehr als 1800 Fuss engl. und auch wohl mehr als 1800 Fuss franz. betrug.

Um den Salzgehalt des tiefern Wassers mit dem oberflächlichen zu vergleichen, suchte ich in gleiche Quantitäten von jedem eine gleiche Menge einer Auflösung von salpetersaurem Silber zu giessen. Der Niederschlag im tiefern Wasser schien allerdings stärker, doch war der Unterschied weniger auffallend, als ich erwartet hatte, und als ich durch reichlichen Zuguss des *Reagens* den ganzen Vorrath von Chlor-Salzen niederschlug, konnte ich gar keinen Unterschied erkennen. Durch Abdampfen erhielt man ein Verhältniss des Salzgehaltes der Oberfläche zu dem der Tiefe wie 11 zu 11.75. Da die bedeutende Abnahme der Temperatur nach unten die Ruhe der tiefern Schichten beweisen würde, wenn sie nicht schon an sich wahrscheinlich wäre, so spricht der geringe Unterschied im Salzgehalt wenigstens nicht dafür, dass von unten durch Salzlager fortgehende Aufnahme von Salz stattfindet, während von oben sicher süsses Wasser zufliesst. Ich habe von beiden Wassern versiegelte Flaschen mitgenommen, damit die quantitative Bestimmung des Salzgehaltes von geübten Händen vorgenommen werden könne. Es dürfte die Frage, in wie weit das grössere Gewicht der stärkern Salzlösungen von der Tendenz einer Gleichstellung der chemischen Intensität überwunden wird oder nicht, an einem beschränkten und doch tiefen Becken von gesalzenem Wasser sich sicherer lösen lassen als im Ocean. Dass im Kaspischen Becken das Wasser in 300 Faden Tiefe völlig ruhig liegt, wird man wohl mit Zu-

versicht annehmen können, aber wie tief die Strömungen im Ocean wirken, möchte schwer zu bestimmen sein.

Dieser Versuch ist der einzige, den ich über die Temperatur des Wassers in der Tiefe des Kaspischen Beckens anzustellen Gelegenheit hatte. Bei allen andern Reisen konnte ich das Schiff in seinem Laufe nicht aufhalten. Ueber die Temperatur an der Oberfläche habe ich viele Beobachtungen gemacht, obgleich nur gelegentliche und zerstreute. Mehr zusammenhängende hat Hr. Weidemann bei *Lenkoran* angestellt. Aus beiden Reihen zusammen lässt sich ableiten, dass in den drei Sommermonaten die Temperatur an der Oberfläche zwischen 20 und 23 schwankt. Ob im nördlichen Becken diese Temperatur schon im Anfange des Juni sich zeigt, darüber fehlen genügende Beobachtungen. Aber sie wird doch bald erreicht, da das nördliche Becken sehr seicht ist. Sehr deutlich zeigen nämlich auch unsere Beobachtungen, was schon allgemein bekannt war, dass in geringer Tiefe die Erwärmung am stärksten ist. So hatte die Oberfläche an der tiefen Stelle der oben erzählten Beobachtung nur $21\frac{1}{2}^{\circ}$ um 9 Uhr Morgens, obgleich früher, bei geringerer Tiefe, immer mehr abgelesen wurde. Im Allgemeinen ist doch in der Mitte des Sommers wenig Unterschied in der Temperatur der gesammten Oberfläche des Meeres. Damit man von der Differenz der Temperatur des Wassers im nördlichen und südlichen Theile des Meeres Kenntniss gewinne, habe ich den Chef der Flotten-Station in *Aschur-Ade* ersucht, Beobachtungen im Winter anstellen zu lassen.

Astrachan, den 12. September 1856.

(Aus dem *Bull. phys.-mathém. T. XV. No.* 12. 13.)

30 Januar / 11 Februar 1857.

Ein Paar Worte über die Naphtha auf der Insel Tschelekän, von EICHWALD.

Ich habe in meinem *Periplus auf dem kaspischen Meere* die Naphthaquellen auf der Halbinsel Apscheron und auf der Insel Tschelekän beschrieben; die Naphtha kommt dort als flüssige Masse, als eigentliches Bergöl, vor, wovon das helle einen angenehmen, aromatisch-bituminösen, das dunkle einen unangenehmen, bituminösen Geruch hat, oder sie ist fest, derb und bildet eine zähe Masse, die man mit dem Messer schneiden kann; die Truchmenen auf Tschelekän nennen sie *Neftdä-ghil*[1]); oder endlich sie ist stark mit Lehm und andern erdigen Theilen verunreinigt und wird dann *Kyr* genannt, der in grossen, mit Wasser gefüllten Kesseln über Feuer erweicht und zum Formen tauglich gemacht wird; man trägt ihn in diesem Zustande auf die flachen Dächer in Baku, Derbend,

1) *Neftdä-ghil* heisst im truchmenisch-türkischen Dialecte wörtlich in der Naphtha Koth oder Lehm, während *Neft-deghil* «es ist nicht Naphtha» hiesse, ein Wort, das aber durchaus nicht als Naphtha-leer oder Naphtha-los zu übersetzen ist, wie mich Mirza Kazem Beg, der selbst aus Dagesthan stammt, versicherte. Naphthalehm heisst *Neft-ghil*, ein Wort, das wahrscheinlich am zweckmässigsten für jene Masse zu gebrauchen wäre.

selbst in Teheran, um ihn da in dünne Schichten zu kneten, die als wasserdicht den Regen von den Wohnungen abhalten.

Auch Hr. von Baer hat so eben in der VI. Abtheilung seiner *Kaspischen Studien* [2]) die Naphthaquellen auf Tschelekän ausführlich beschrieben und dabei meiner Schilderung gedacht, doch in einer Art, die mich hier veranlasst, darüber eine öffentliche Bemerkung zu machen.

Ich begreife gar nicht, sagt Hr. von Baer in der angegebenen Stelle, wie ein Naturforscher [3]) nach einem längern [4]) Aufenthalte auf Tschelekän sagen konnte: «dass in dem entsprechenden Brunnen (wohl mehr Grube, meint Hr. v. Baer) sich die beste, feinste Naphtha ansammelt. Man findet hier [5]) nämlich oft zwischen dem Sande auch Thonschichten mächtig anstehen, die ganz von Naphtha durchdrungen werden; man gräbt diese feste Naphtha und braucht sie zur Feuerung, u. s. w. Man zieht durch sie einen Docht und macht Lichte aus ihr; sie brennt ohne den üblen Geruch der Naphtha.» Also die feinste Naphtha, bemerkt Hr. von Baer, wäre fest und gebe beim Verbrennen keinen Naphthageruch! —

Ich glaube, dass jeder unbefangene Leser das Unbegreifliche in der eben angeführten Stelle meines *Periplus* leicht begreifen wird, wenn er darin ein Verseben des Setzers [6])

---

2) Bulletin de la Classe physico-mathématique de l'Académie des sciences. T. XV. No. 12 pag. 191.

3) Unten steht das Citat: Eichwald Peripher. (statt Periplus) des kaspischen Meeres I. S. 306.

4) Ich war nur zwe Tage auf Tschelekän und vielleicht nicht länge're Zeit, als Hr. v. Baer.

5) Ich habe die von Hrn. v. Baer ausgelassene Stelle aus meiner Reise auf dem kaspischen Meere I. S. 306 ebenfalls hieher gesetzt, um die Leser in den Stand zu setzen, über den Druckfehler feinste statt feste Naphtha sel st urtheilen zu können.

6) Ein künftiger Re sender könnte sich vielleicht mit demselben Rechte über die Steinholzgruben wundern, deren in meinem *Periplus* S. 311 auf Tschelekän Erwähnung geschieht, wenn er darin nicht einen ähnlichen Druckfehler (statt Steinsalzgruben) annehmen wollte.

annimmt, und dies ist für ihn um so leichter, wenn er auf den Nachsatz in meiner Beschreibung achtet, wo derselben festen (also nicht der feinsten) Naphtha nochmals gedacht wird. Es ist also nicht von der feinsten, sondern von der festen Naphtha, im Gegensatze zur flüssigen, die Rede, und da verschwindet denn durch Annahme eines Druckfehlers alles Unbegreifliche.

Die Naphtha sammelt sich in Brunnen an; daher lasse ich den *Neftdä-ghil* aus Brunnen graben, und nicht aus Gruben, wie Hr. von Baer bemerkt; denn es sind Brunnen, weil die Naphtha, wenn sie aus ihnen genommen wird, sich allmälig wieder in ihnen ansammelt.

Ferner bezweifelt Hr. von Baer meine Erklärung des Entstehens der festen Naphtha durch Destillation; ich kann dagegen nichts einwenden, als nur die Bemerkung, dass ich meiner Seits auch die von ihm angegebene Bereitungsart durch Kochen in einem Kessel bezweifle, weil so nur der *Kyr* erweicht wird, wenn man ihn zum Dachdecken benutzen will, aber dadurch noch kein *Neftdä-ghil* entsteht. Hr. von Baer sagt endlich selbst, dass die feste Naphtha durch die von ihm angegebene Bereitungsart ihre Naphtha verliere, denn sie verbrenne, — sie müsste mithin auch ihren Naphthageruch verlieren, und die aus ihr bereiteten Lichte würden alsdann in der That ohne den übeln Geruch der Naphtha brennen.

Schliesslich erlaube ich mir noch eine Bemerkung anderer Art. Hr. von Baer nimmt den angeblichen Chivaschen Meerbusen auf der Karte von Kolotkin vom J. 1826, demselben Jahre, in dem ich meine Reise ohne alle Gehülfen und mit sehr geringen Geldmitteln unternahm, in der Ausdehnung nicht an, in der ihn Kolotkin angab, und bemerkt dabei, dass dieser Meerbusen viele Jahre hindurch ohne Kritik in die in Russland erschienenen Karten überging und von den russischen nothwendig in die ausländischen. Hr. von Baer scheint dabei übersehen zu haben, dass auf der, meinem *Periplus* beiliegenden und in dieser Hinsicht verbesserten Kolotkinschen Karte jener angebliche Meerbusen ausge-

lassen ist. Ich habe mich auch ausserdem in meiner *alten Geographie des kaspischen Meeres* gegen die Existenz dieses Busens ganz bestimmt ausgesprochen; dass aber dennoch russische Karten diesen Meerbusen aufnahmen, ist nur dadurch zu erklären, dass meine in deutscher Sprache verfasste Reise in Russland bisher wenig bekannt geworden ist.

(Aus dem *Bull. phys.-math. T. XV. No. 17.*)

$\frac{16}{28}$ Januar 1857.

Ueber ein Doppelsalz aus Bromnatrium und bromsaurem Natron; von J. Fritzsche.

Beim freiwilligen Verdampfen einer Flüssigkeit, welche durch allmäliges Eintragen von Brom in eine mässig concentrirte Natronlauge erhalten worden war, beobachtete ich die Bildung von Krystallen, deren prismatische Form sie schon auf den ersten Anblick als bestimmt verschieden von den mit ihnen zugleich angeschossenen des bromsauren Natrons sowohl als auch des Bromnatriums erkennen liessen. Diese Krystalle zerfielen beim Behandeln mit Lösungsmitteln in Bromnatrium und bromsaures Natron, und erwiesen sich als ein, bisher unbekanntes Doppelsalz, über dessen genauere Untersuchung ich in Folgendem meine Beobachtungen mittheilen will.

Meine Bemühungen waren zuerst dahin gerichtet, eine stets zum Ziele führende Darstellungsmethode der neuen Verbindung auszumitteln, allein dies ist mir, zahlreicher Versuche ungeachtet, bis jetzt noch nicht gelungen. Ich kann nur angeben, dass sich das Doppelsalz beim freiwilligen Verdampfen einer seine beiden Bestandtheile enthaltenden Lösung bald in grösserer, bald in geringerer Menge bildet, dass es aber gewöhnlich nur in geringer Menge auftritt, während neben ihm Bromnatrium und bromsaures Natron getrennt in reichlicher Menge krystallisiren. Aus einer durch Eintragen von Brom in eine Natronlauge bereiteten Flüssigkeit krystallisirt zuweilen, wenn man die richtige Concentration der Aetzlauge

und die richtige Menge Brom getroffen hat, eine bedeutende Menge des Doppelsalzes unmittelbar nach der Bereitung beim Abkühlen, und überhaupt fand ich eine solche Flüssigkeit am geeignetsten zur Darstellung. Sie enthält ausser freiem Aetznatron eine bedeutende Menge einer niedrigeren Oxidationsstufe des Broms, was man sowohl an ihrer gelben Farbe und stark bleichenden Eigenschaft, als auch daran erkennt, dass sie durch Ammoniak unter starkem Aufbrausen und durch Alcohol unter starker Erhitzung entfärbt und zersetzt wird; sie ist wahrscheinlich deshalb zur Darstellung der Doppelverbindung besonders geeignet, weil in ihr beim freiwilligen Verdampfen das Natronsalz der niedrigeren Oxidationsstufe des Broms allmälig in bromsaures Salz und Bromür zerfällt, und ersteres beim Entstehen die günstigsten Bedingungen zur Verbindung mit letzterem vorfindet. Das Vorhandensein einer solchen niedrigeren Oxidationsstufe ist aber keineswegs eine nothwendige Bedingung zur Bildung der Doppelverbindung, denn ich sah diese auch dann noch in der genannten Flüssigkeit entstehen, wenn diese mit Ammoniak oder Alcohol im Ueberschusse behandelt worden war; auch der Gehalt an freiem Aetznatron ist nicht nothwendig, scheint aber unter gewissen Umständen die Bildung des Doppelsalzes zu begünstigen, denn ich erhielt zuweilen durch einen Zusatz von Aetznatron Krystalle davon aus Flüssigkeiten, welche ohne diesen Zusatz nur bromsaures Natron und Bromnatrium getrennt absetzten. Ausserdem aber ist es mir auch gelungen, das Doppelsalz direct aus seinen beiden Bestandtheilen zu bilden, indem ich in einer kaltbereiteten concentrirten Lösung von Bromnatrium bei + 40—50° C. bromsaures Natron auflöste, wodurch ich eine Flüssigkeit erhielt, welche beim Erkalten Krystalle des Doppelsalzes absetzte. Dies findet jedoch nicht immer statt, und oft sah ich aus einer und derselben Flüssigkeit, welche in verschiedene Gefässe vertheilt worden war, in dem einen das Doppelsalz, in dem anderen aber seine beiden Bestandtheile getrennt krystallisiren. Es ist daher die Bildung des Doppelsalzes im Allgemeinen an gewisse Bedingungen geknüpft, welche ich bis jetzt nicht hinreichend zu erforschen vermochte.

Wenn das Doppelsalz in langen Nadeln krystallisirt, so ist es sehr leicht zu erkennen, allein bei langsamer Bildung aus freiwillig verdampfenden Flüssigkeiten werden die Flächen des Prismas zuweilen sehr kurz und dann können die Krystalle wohl mit denen des wasserhaltigen Bromnatriums verwechselt werden, mit denen sie fast immer zusammen krystallisiren, und aus denen man sie auslesen muss. Von diesen lernt man sie aber beim Auslesen sehr bald unterscheiden, nicht nur durch ihren viel grösseren Glanz, sondern auch durch eine eigenthümliche Verschiedenheit des Gefühls beim Rollen zwischen den Fingern, so wie auch durch den verschiedenen Klang, welchen sie beim Fallen auf Glas geben: Erscheinungen, welche wohl aus verschiedenem specifischen Gewichte und verschiedener Wärmeleitung hervorgehen. Gewöhnlich erhielt ich die neue Verbindung in Nadeln krystallisirt, welche zu fein sind, um die Krystallform bestimmen zu können; einmal aber war ich so glücklich einzelne, gut ausgebildete messbare (2 — 4 Linien lange und 1 Linie dicke) Krystalle zu erhalten, welche Hr. v. Kokscharow auf meine Bitte krystallographisch zu bestimmen und in der untenfolgenden Notiz zu beschreiben die Güte gehabt hat. Ein anderes Mal bildete sich, unter mir leider nicht hinreichend bekannten Umständen, eine beträchtliche Menge der Verbindung in 2 — 3 Linien grossen vierseitigen dünnen Blättern, von welchen viele in horizontaler Lage auf anderen festsassen. Auch diese Blätter aber waren, wie sich fast immer bei der mikroscopischen Untersuchung der Nadeln ergab, mit kleinen Krystallen von bromsaurem Natron hier und da auf eine solche Weise besetzt, dass es mir nicht gelang, sie mechanisch davon zu trennen. Da nun ausserdem das Doppelsalz aus einer Mutterlauge anschiesst, welche einer concentrirten Auflösung von Bromnatrium entspricht, und da man diese Mutterlauge nur durch Abtrocknen zwischen Fliesspapier entfernen kann, indem das Salz kein Abwaschen mit Wasser verträgt, ohne wenigstens theilweise zersetzt zu werden, so ist es schwer dasselbe in einem zur Analyse geeigneten Zustande der Reinheit zu erhalten. Selbst von den grösseren einzelnen Krystallen, welche durch Abwischen mit Fliesspapier voll-

ständig von aller aussen anhängenden Mutterlauge befreit werden konnten, ergaben sich bei der Betrachtung durch die Loupe nur wenige ganz rein und homogen, während bei den meisten Tetraëder von bromsaurem Natron entweder so fest ansassen oder sogar sie hineingewachsen waren, dass eine vollständige mechanische Trennung unmöglich war. Versuche das Salz durch Umkrystallisiren zu reinigen haben mir kein vollkommen befriedigendes Resultat gegeben; es gelingt zwar das Salz in einer von seiner Bereitung herrührenden Mutterlauge durch vorsichtiges Erwärmen im Wasserbade bis etwa 40 bis 50° C. unter fortwährendem Umrühren ohne Zersetzung aufzulösen, und es schiesst aus einer solchen Lösung gewöhnlich wieder in Nadeln an, allein auch dann fand ich die Krystalle nicht ganz frei von ansitzendem bromsauren Natron. Ich habe daher, wie aus den weiter unten anzuführenden Zahlen ersichtlich ist, bei der Analyse keine allen Anforderungen entsprechende Genauigkeit erreichen können, halte aber den noch das Verhältniss des Bromnatriums zum bromsauren Natron für hinreichend festgestellt: die über das Krystallwasser erhaltenen Resultate dagegen passen, seines verhältnissmässig geringen Atomgewichtes wegen, zu mehr als einer Formel, und da habe ich bei der Aufstellung der Formel der Wahrscheinlichkeit folgen müssen.

Durch Wasser sowohl als durch Alcohol wird das Doppelsalz zersetzt. Wasser löst zwar, wie man sich durch Beobachtung seiner Einwirkung unter dem Mikroscope überzeugen kann, im ersten Augenblicke etwas davon unzersetzt auf, allein schon im nächsten Augenblicke setzt diese Auflösung Krystalle von bromsaurem Natron ab, und diese sieht man eben so schnell wachsen, als das Doppelsalz verschwindet. Wenn man nur wenig Wasser angewendet hat, so wandeln sich sehr bald die vollkommen durchsichtigen Krystalle des Doppelsalzes mit theilweiser Beibehaltung ihrer Form in undurchsichtige Skelette von lose zusammenhängenden Krystallen von bromsaurem Natron um, welche von einer Lösung von Bromnatrium durchdrungen und umgeben sind, bei deren Eintrocknung unter dem Mikroscope ich nur Spuren des Doppelsalzes in seiner charakteristischen

Nadelform wieder anschiessen sah. Die Ausscheidung des bromsauren Natrons findet auch dann statt, wenn man eine zur gänzlichen Auflösung des Doppelsalzes hinreichende Menge Wasser anwendet, so dass sich immer zuerst das überaus leichtlösliche Bromnatrium und erst später das bromsaure Natron löst. Aus einer solchen Lösung schiesst beim Verdampfen immer zuerst der grösste Theil des bromsauren Natrons an, und erst wenn die Lösung des Bromnatriums hinreichend concentrirt geworden ist, sieht man wohl auch hier und da einzelne Nadeln des Doppelsalzes sich bilden; man kann daher das Umkrystallisiren des letzteren durch blosses Wasser nicht ausführen, und muss sich dazu einer concentrirten Lösung von Bromnatrium bedienen. Aus meinen Beobachtungen scheint hervorzugehen, dass Krystalle von bromsaurem Natron die Bildung des Doppelsalzes gewöhnlich verhindern und die Lösung zur Ausscheidung der beiden Salze in getrenntem Zustande disponiren.

Alcohol wirkt auf das Doppelsalz in ähnlicher Weise ein als Wasser. Bringt man unter dem Mikroscope auf einen durchsichtigen Krystall des Doppelsalzes einen Tropfen Alcohol, so sieht man augenblicklich an einzelnen Stellen der Oberfläche desselben dunkle, undurchsichtige Stellen sich bilden, welche sich sehr bald zu deutlichen Anhäufungen von Krystallen von bromsaurem Natron gestalten; diese sieht man, namentlich bei den tafelförmigen Krystallen, nach allen Richtungen rasch fortwachsen, während das Doppelsalz verschwindet, und es bleibt bei den nadelförmigen Krystallen ein scheinbar solides, bei den tafelförmigen aber gewöhnlich ein durch leere Stellen unterbrochenes Skelett von bromsaurem Natron zurück.

Das Doppelsalz enthält Krystallwasser, welches durch Erhitzen vollkommen ausgetrieben werden kann, ehe eine Sauerstoffentwickelung stattfindet; dabei wird das Salz undurchsichtig und milchweiss, eine solche Veränderung seines äusseren Ansehens beobachtete ich jedoch auch bei einigen Krystallen, welche bei der gewöhnlichen Temperatur in einem Glase aufbewahrt worden waren, habe aber nicht ausmitteln können, ob dieselbe in Folge eines Verlustes von

Krystallwasser entstanden war, oder eine andere Ursache hatte.

Zur Ausmittelung der Zusammensetzung des Doppelsalzes wurden Analysen des getrockneten Salzes theils durch Behandeln mit 95-procentigem Alcohol, theils durch directes Glühen ausgeführt. Bei der ersten Methode wurde stets etwas bromsaures Natron mit aufgelöst, wodurch ein Verlust entstand, bei der zweiten aber ist ein Fortreissen von etwas Bromnatrium mit dem sich stürmisch entwickelnden Sauerstoff nicht zu vermeiden, wodurch dieser zu hoch ausfallen musste. Die dadurch in den Analysen nothwendig entstehenden Fehler sind aber deshalb von keiner Bedeutung, weil durch sie kein Zweifel über das gegenseitige Atomverhältniss der beiden Salze entstehen kann. Eine Unsicherheit von Belang zeigen die Analysen nur in Bezug auf den Wassergehalt, doch auch diese glaube ich in befriedigender Weise gelöst zu haben.

I. 1,180 Grm. schön ausgebildeter, möglichst reiner, und durch sorgfältiges Abwischen mit Fliesspapier von aller äusserlich anhängenden Mutterlauge befreiter Krystalle wurden einer Temperatur von + 170° C. ausgesetzt, wobei sie 0,102 Grm. oder 8,64 p. C. Wasser verloren. Die rückständigen 1,078 Grm. wasserfreies Salz wurden möglichst sorgfältig geglüht, und erlitten dabei einen Gewichtsverlust von 0,257 Grm. oder 21,78 p. C.

II. 0,367 Grm. verloren bei + 150° C. 0,029 Grm. oder 7,9 p. C. Wasser. Die rückständigen 0,338 Grm. wasserfreies Salz wurden mit Alcohol ausgezogen, aus welchem durch Abdampfen und Glühen 0,103 Grm. oder 28.07 p. C. Bromnatrium erhalten wurde. Das ungelöst gebliebene bromsaure Natron betrug 0,222 Grm. oder 60,49 p. C. Verlust 3.54 p. C.

III. 0,250 Grm. schön ausgebildeter Krystalle gaben beim Ausziehen mit Alcohol als Rückstand 0,158 Grm. oder 63,2 p. C. bromsaures Natron, und aus der alcoholischen Lösung wurden durch Eindampfen und Glühen 0.070 Grm. oder 28,0 p. C. Bromnatrium erhalten. Wird der

Verlust als Wasser angenommen, so beträgt die Menge desselben 8,8 p. C.

IV. 0,356 Grm. prismatischen Salzes gaben als Rückstand nach dem Ausziehen mit Alcohol 0,220 Grm. oder 61,80 p. C. bromsaures Natron, und 0,102 Grm. oder 28,65 p. C. Bromnatrium aus der alcoholischen Lösung. Wird der Verlust als Wasser angenommen, so beträgt die Menge desselben 9,55.

V. 2,238 Grm. durch Umkrystallisiren aus einer Mutterlauge erhaltene, und zuerst zwischen Fliesspapier sorgfältig abgetrocknete, dann aber über Schwefelsäure getrocknete Nadeln gaben bei + 150° C. 0,185 Grm. oder 8,27 p. C. Wasser ab; beim nachherigen Glühen blieb ein Rückstand von 1,570 Grm. oder 70,15 p. C. Bromnatrium, und es waren also 0,483 Grm. oder 21,58 p. C. Sauerstoff entwichen.

VI 1,692 Grm. lufttrockner Tafeln verloren beim Erhitzen bis + 150° C. 0,144 Grm. oder 8,51 p. C. Wasser, und beim nachherigen Glühen in einem Kölbchen 0,361 Grm. oder 21,34 p. C. Sauerstoff. Als Rückstand blieben 1,187 Grm. oder 70,15 p. C. Bromnatrium.

VII 1,873 Grm. derselben lufttrockner Tafeln wurden in einem mit einem Chlorcalciumrohre versehenen Kölbchen geschmolzen und erlitten dabei einen Verlust von 0,400 Grm. oder 21,36 p. C. Sauerstoff. Als Rückstand waren 1,312 Grm. oder 70,05 p. C. Bromnatrium geblieben, und der vom Chlorcalciumrohre aufgenommene Verlust an Wasser betrug 8,59 p. C.

Vergleicht man die Resultate dieser Analysen untereinander, so ergeben sich zwar bedeutende Differenzen, allein alle stimmen, in Anbetracht der Schwierigkeit, ein reines Präparat zur Analyse zu erhalten, so hinreichend mit dem einzigen aus ihnen abzuleitenden Verhältnisse von 2 Atomen Bromnatrium auf 3 Atome bromsaures Natron, dass in dieser Hinsicht über die Zusammensetzung des Doppelsalzes kein Zweifel obwalten kann. Der Wassergehalt dagegen, welcher im

Mittel aus allen Analysen zu 8,51 p. C. gefunden wurde, und zwischen 9,55 und 7,9 p. C. schwankte, lässt drei Annahmen für die Zahl der Wasseratome zu: 6 Atome, welchen 7,564 p. C., 7 Atome, welchen 8,72 p. C. und 8 Atome welchen 9,84 p. C. Krystallwasser entsprechen. Zwei Gründe aber haben mich zur Annahme von 6 Atomen bestimmt: erstens dass der erhaltene Wassergehalt bei einem lufttrocknen, und nur schwierig von anhängender Mutterlauge zu trennenden Salze, welches, wie ich es namentlich bei der blättrigen Form beobachtete, trotz anscheinend vollkommener Trockenheit doch in seinem Innern noch etwas Mutterlauge eingeschlossen enthielt, nicht zu gering, wohl aber zu hoch ausfallen konnte; zweitens und hauptsächlich aber der Umstand, dass bei der Zahl 6 die Sauerstoffatome des Wassers in einem einfachen Verhältnisse zu den 18 Sauerstoffatomen des bromsauren Natrons stehen. Ich halte daher die Formel:

$$2\,\dot{N}a\,\dot{B}r + 3\,\dot{N}a\,\ddot{B}r + 6\,\dot{H}$$

für die die richtige Zusammensetzung des Doppelsalzes ausdrückende, und hoffe dass die Differenzen der berechneten und gefundenen Zahlen sich mit ihr in Einklang bringen lassen.

	Berechnet.		Gefunden. Mittel aus II. III. IV.
2 Na Br	2578,70.	28,904.	28,26.
3 Na Br	5668,05.	63,532.	61,66.
6 H	674,88.	7,564.	8,73.
	8921,63.	100,000	98,65.
		Verlust	1,35.
			100,00.

			Mittel aus I. V. VI. VII.
5 Na Br	6446,75.	72,260.	70,03.
18 O	1800,00.	20,176.	21,50.
6 H	674,88.	7,564.	8,47.
	8921,63.	100,000.	100,00.

In Bezug auf die Constitution der Verbindung lässt diese Formel nur eine Deutung zu. Während bei Mitscherlich's analoger Jodverbindung es in Frage gestellt werden konnte, ob sie wirklich als ein Doppelsalz, oder nicht vielmehr als das Salz einer besonderen Oxidationsstufe des Jods zu betrachten sei, kann hier nicht der geringste Zweifel obwalten. Dass die Bromverbindung ein Doppelsalz ist geht nicht nur daraus hervor, dass die Zahl der Sauerstoffatome zu denen des Broms und Natriums in keinem einfachen Verhältnisse stehen, sondern auch aus der Indifferenz der Verbindung gegen Ammoniak, aus dem sie Stickstoff entwickeln müsste, wenn sie eine niedrigere Oxidationsstufe des Broms als die Bromsäure enthielte.

—

Krystallographische Beschreibung des Doppelsalzes aus Bromnatrium und bromsaurem Natron; von N. v. Kokscharow.

Die mir zur krystallographischen Bestimmung übergebenen Krystalle waren ungefähr $1^1/_2$ Centimeter lang und $^1/_2$ Centimeter dick, ganz farblos, durchsichtig und hatten glänzende Flächen. Sie gehören dem monoklinoëdrischen Krystallsysteme an, und ich habe folgende Formen an ihnen bestimmt.

Hauptmonoklinoëdrische positive Hemipiramide.

	Nach Weiss.		Nach Naumann.
o	$+(a:b:c)$ *)		$+P$.

Hauptrhombisches Prisma.

M	$(\infty a:b:c)$		∞P.

Basisches Pinakoid.

P	$(a:\infty b:\infty c)$		oP.

Ortho-Pinakoid.

t	$(\infty a:b:\infty c)$		$\infty P\infty$.

Klino-Pinakoid.

h	$(\infty a:\infty b:c)$		$(\infty P\infty)$.

Die Flächen des Hauptprismas $M = \infty P$ treten in den Combinationen als vorherrschend auf; die scharfen und stumpfen

*) In diesen Formeln bezeichnet a die Haupt- oder Verticalaxe, b die Klinodiagonalaxe, und c die Orthodiagonalaxe.

Kanten dieses Prismas sind oft durch mehr oder weniger entwickelte Flächen des Ortho- und Klino-Pinakoids abgestumpft. An den Enden der Krystalle befinden sich die Flächen der hauptmonoklinoëdrischen Hemipiramide $o = +P$ und des basischen Pinakoids $P = oP$, wie dies aus Fig. 1 und 2 zu ersehen ist.

Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 1 bis.

Fig. 2 bis.

Es kommen häufig Zwillingsbildungen vor, bei denen die Zwillingsebene die Fläche des Ortho-Pinakoids $t = \sim P\sim$ ist. Fig. 3.

Fig. 3.

Fig. 3 bis.

Obgleich die Krystalle sich nicht zu ganz scharfen Messungen eigneten, so waren doch die meisten Flächen glänzend genug, um ziemlich gute Messungen mit dem Mitscherlich'schen Reflexionsgoniometer zuzulassen, welches aber nur mit einem Fernrohre versehen war. Auf diese Weise erhielt ich:

Für o : P.

an einem Krystalle . . . . . = 128° 1½′
an einem anderen Krystalle = 128° 0′

Im Mittel . . . = 128° ¾′

Für o : t.

an einem Krystalle . . . . . = 103° 28′
an einem anderen Krystalle = 103° 30½′
an einem dritten Krystalle . = 103° 31′

Im Mittel . . . = 103° 30′

Für P : t.

an einem Krystalle . . . . . = 99° 16′
an einem zweiten Krystalle = 99° 17′

Im Mittel . . . = 99° 16½′

Auf Grundlage dieser Messungen erhalten wir, wenn wir mit V den Winkel bezeichnen, welchen die Klinodiogonalaxe mit der Verticalaxe bildet, für die Grundform der Krystalle, d. h für die hauptmonoklinoëdrische Hemipiramide folgende Axenverhältnisse:

$$a : b : c = 0{,}71004 : 1 : 0{,}78714.$$

$$V = 80^\circ\, 43\tfrac{1}{2}'.$$

Ferner wurden erhalten:

	durch Messung.	durch Rechnung.
o : M =	$136^\circ\, 13'$	$136^\circ\, 17'$
o : h =	$128^\circ\, 15'$	$128^\circ\, 17'$
M : M =	$77^\circ\, 9'$ und $102^\circ\, 51'$	$77^\circ\, 6'$ bis $9'$
M : P =	$98^\circ\, 46'$ und $84^\circ\, 16'$	$84^\circ\, 20'$
M : h =	$141^\circ\, 26'$	$141^\circ\, 28'$

(Aus dem *Bull. phys.-mathém. T. XV. No.* 18.)

$\frac{12}{24}$ December 1856.

Ueber die Copulation des Benzoins mit Säuregruppen; von N. Zinin.

Bei dem gegenwärtigen Zustande unserer Kenntnisse von den Aldehyden muss, wie es mir scheint, jeder neue, zu einem positiven Resultate führende Versuch mit diesen, oder den mit ihnen polymeren Verbindungen, seine Bedeutung haben. Geleitet von diesem Gedanken habe ich einige Versuche angestellt über die Substitution von Wasserstoff in dem aus Benzoealdehyd durch Verdoppelung seines Atomes hevorgehenden Benzoin. Meine Mittheilungen beginne ich mit der Copulation des Benzoins mit Säuregruppen.

Die Chlorüre der Säureradicale wirken leicht auf das Benzoin ein; unter Entwickelung von Chlorwasserstoff erhält man Körper, welche aus dem Benzoin durch Substitution von Wasserstoff gegen Säuregruppen entstehen. Die Reaction ist rein, es bilden sich keinerlei Nebenprodukte, und die Mengen der sich bildenden Körper entsprechen folgender Gleichung, worin x die Säuregruppe vorstellt:

$$C_{28} H_{12} O_4 + xCl = C_{28} H_{11} (x) O_4 + HCl.$$

Durch Einwirkung von Chloracetyl erhält man auf diese Weise Acetyl-Benzoin; durch Chlorbenzoyl Benzoyl-Benzoin. Ich habe mich auf die Untersuchung dieser beiden Substitutionsprodukte beschränkt: bemerke aber, dass die Substitution ebenfalls leicht mit den Chlorverbindungen

der Säuregruppen zweibasischer Säuren vor sich geht, wie z. B. mit dem Chlorosuccinyl.

Chlorbenzoyl wirkt bei der gewöhnlichen Temperatur nicht auf Benzoin ein, beim Erwärmen aber löst sich das Benzoin unter Aufbrausen, welches durch eine von seiner Oberfläche ausgehende Entwickelung von Chlorwasserstoffgas hervorgebracht wird. Dies geht schon bei + 70° C. vor sich, also bei einer Temperatur, welche tief unterhalb des Kochpunktes des Chlorbenzoyls liegt. Wenn man mit der Erwärmung so lange fortfährt, bis alles Benzoin aufgelöst ist, und bis auch bei einer dem Kochpunkte des Chlorbenzoyls nahen Temperatur (bei + 150° ungefähr) keine Entwickelung von Chlorwasserstoffgas mehr bemerkbar ist, so erhält man eine schwach gelblich gefärbte, ölartige Flüssigkeit, aus welcher beim Erkalten warzenförmige, blättrig-krystallinische Massen sich absetzen, und hat man nicht zu viel Chlorbenzoyl genommen, so erstarrt wohl die ganze Flüssigkeit zu einer weissen, festen Masse. Zur leichteren Reinigung des so erhaltenen Produktes kann man seine Schwerlöslichkeit in kaltem Alcohol von 75% benutzen. Man giesst nach beendeter Reaction die flüssige, noch nicht ganz erkaltete und noch nicht erstarrte Masse in Weingeist, in welchem sie untersinkt, und schüttelt sie damit stark durch, damit sie möglichst fein zertheilt wird; dabei wird sie in ein krystallinisches Pulver verwandelt, welches man nach vollständiger Erkaltung des Gemenges von der Flüssigkeit trennt und auf einem Filter mit kaltem Weingeist abwäscht.

Es wurden verschiedene Verhältnisse von Benzoin zum Chlorbenzoyl genommen und zwar auf 1 Aequivalent des ersteren 1, 2 und mehr Aequivalente des letzteren, aber immer wurden gleiche Mengen des Produktes aus einer und derselben Quantität Benzoin erhalten. Bei gleichen Aequivalenten war aber eine längere und stärkere Erhitzung nothwendig, wobei das Gemenge zuweilen dunkelgelb und sogar braun sich färbte. Ich will hier nur die in zwei Versuchen erhaltenen Zahlen anführen.

I. 144 Theile Benzoin wurden mit 130 Theilen Chlorbenzoyl behandelt, also 1 Aequivalent des ersteren mit

etwas mehr als 1 Aequivalent des letzteren; die Einwirkung geschah in einem langhalsigen Kolben unter Erwärmung bis + 140° C. Nach Beendigung der Reaction und nach dem Erkalten wurden die Chlorwasserstoffdämpfe durch Einblasen von Luft entfernt, und es ergab sich nun ein Gewichtsverlust von 26 Theilen, aus der rückständigen Masse aber wurden 210 Theile krystallinisches Pulver erhalten.

II. 380 Theile Benzoin und 500 Theile Chlorbenzoyl, also 1 Aequivalent des ersteren auf 2 Aequivalente des letzteren bis + 140° C. erhitzt verloren 65 Theile und es wurden 560 Theile krystallinisches Pulver erhalten.

Es hat demnach in beiden Fällen 1 Aequivalent Benzoin auf 1 Aequivalent Chlorbenzoyl eingewirkt, und es ist 1 Aequivalent Benzoyl-Benzoin entstanden, während 1 Aequivalent Chlorwasserstoff weggegangen ist. Das überschüssige Chlorbenzoyl war durch Auswaschen mit Weingeist entfernt worden, aus welchem es später als Benzoeäther abgeschieden wurde.

Das Benzoyl-Benzoin ist in Wasser unlöslich und löst sich nur sehr unbedeutend in kaltem Alcohol. Ein Theil desselben bedarf ungefähr 6 Theile kochenden 80% Alcohols zu seiner Lösung, aus welcher beim Abkühlen fast alles in der Form dünner, farbloser, dem Benzoin ähnlicher Nadeln sich abscheidet, und nur ungefähr ½ Procent gelöst bleibt. In Aether löst es sich sehr leicht und in grosser Menge, besonders beim Erwärmen, und bei der allmäligen freiwilligen Verdunstung des Aethers bei der gewöhnlichen Temperatur erhält man es in grossen, eine Linie dicken, glänzenden, rhombischen Prismen, welche das Licht stark brechen. Bei + 125° C. schmilzt das Benzoyl-Benzoin zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten dickflüssig wird, sich wie Harz in Fäden ziehen lässt, und darauf zu einer dem Caramel oder Gummi ähnlichen Masse erstarrt; diese wird langsam trübe und verwandelt sich endlich in einen krystallinischen Körper, eine Umwandlung, welche durch Reiben mit einem harten Körper beschleunigt wird, und durch Uebergiessen mit warmem Aether oder Alcohol noch schneller vor sich geht.

0,576 Benzoyl-Benzoin gaben:

1,685 CO_2 entsp. 79,78% C. und 0 270 HO entsp. 5,20% H.

0,351 Benzoyl-Benzoin gaben:

1,027 CO_2 entsp. 79,80% C. und 0,163 HO entsp. 5,15% H.

Die Formel $C_{42} H_{16} O_6$ verlangt 79,74% Kohlenstoff und 5,06% Wasserstoff und es folgt also sowohl aus den Analysen, als auch aus den bei der Bereitung aus gewogenen Substanzen erhaltenen Mengen des Produktes, dass dem Benzoyl-Benzoin die oben angeführte Formel zukommt und dass seine Bildung nach folgender Gleichung vor sich geht:

$$C_{28} H_{12} O_4 + C_{14} H_5 O_2 Cl = C_{42} H_{16} O_6 + HCl.$$

Das Benzoyl-Benzoin löst sich leicht in Chlorbenzoyl auf, wird aber davon auch bei andauernder Erhitzung bei 150° C. nicht verändert. Wässrige Kalilösung wirkt nicht darauf ein, allein gegen eine weingeistige Kalilösung verhält es sich wie das Benzoin, d. h. es löst sich mit violetter Farbe und nach beendeter, durch Kochen unterstützter Einwirkung erhält man aus der Lösung benzoesaures und benzilsaures Kali, so dass also hier ein Zerfallen des Körpers stattfindet: das Eintreten der Benzoylgruppe an die Stelle des Wasserstoffs im Aetzkali und darauf die Bildung von benzilsaurem Kali aus dem regenerirten Benzoin durch das Aetzkali.

Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure bewirken kein Zerfallen des Körpers und wirken gar nicht darauf ein, vorausgesetzt, dass man letztere nicht in concentrirtem Zustande und bei einer Temperatur darauf einwirken lässt, bei welcher eine Zerstörung erfolgt. Chlor ist ohne Einwirkung selbst auf geschmolzenes Benzoyl-Benzoin; die Einwirkung starker Salpetersäure darauf aber ist bemerkenswerth. Es ist bekannt, dass das Benzoin durch Chlor und Salpetersäure in Benzil umgewandelt wird, indem es 2 Atome Wasserstoff abgiebt, und es kann also auf directem Wege keine Substitution von Wasserstoff darin weder durch Chlor noch durch die Gruppe NO_4 hervorgebracht werden. Hierzu bemerke ich noch, dass die Chloracidyle auf das Benzoil ohne Einwirkung sind, denn es löst sich in ihnen bei erhöh-

ter Temperatur auf und scheidet sich daraus beim Erkalten wieder unverändert aus. Ich erhitzte Benzil mit Chlorbenzoyl bis zum Kochpunkte des letzteren, die Auflösung bräunte sich zwar, allein beim Erkalten krystallisirte aus ihm wieder unverändertes Benzil und es war keine Entwickelung von Chlorwasserstoff bemerkbar.

Bringt man Benzoyl-Benzoin in Berührung mit Salpetersäure von 1,51 sp. G., gleichviel ob sie farblos oder gelbgefärbt ist, so erhitzt sich das Gemenge von selbst, das Benzoyl-Benzoin schmilzt und schwimmt als ölartige Flüssigkeit auf der Säure. Hat man nur wenig Säure genommen, so löst es sich beim Erwärmen darin auf, und scheidet sich beim Erkalten wieder aus, nimmt man aber auf 1 Th. Benzoyl-Benzoin $1^1/_2$ Th. oder mehr Salpetersäure, so löst es sich auch ohne äussere Erwärmung darin auf, fast ohne alle Bildung rother Dämpfe; die Reaction ist also in vieler Hinsicht derjenigen ähnlich, welche mit dem Benzoin stattfindet, nur dass letzteres sich leichter in Salpetersäure löst, sich stärker damit erwärmt und rothe Dämpfe sich bilden. Wenn man das Benzoyl-Benzoin nur in Berührung mit einer kleinen Menge Salpetersäure schmelzen lässt, und den erhaltenen ölartigen Körper von der Säure trennt, so findet man denselben nach gehörigem Auswaschen mit Wasser fast ausschliesslich aus unverändertem Benzoyl-Benzoin bestehend. Nimmt man aber eine solche Menge Salpetersäure, dass das Benzoyl-Benzoin sich darin ohne äussere Erwärmung löst, und giesst man die schwach gelblich gefärbte Auflösung in kaltes Wasser, so setzt sich daraus eine harzartige, in der Kälte harte, in heissem Wasser aber leicht schmelzende Substanz ab. Wäscht man diese so lange mit Wasser, bis dieses nicht mehr gelblich und nicht mehr sauer ist, so erhält man von 2 Th. Benzoyl-Benzoin gewöhnlich 3 Th. des harzartigen Körpers; dieser lässt sich durch Aether sehr leicht in 2 Substanzen trennen, in eine in kaltem Aether sehr leicht lösliche, und in eine darin schwer lösliche. Wenn man daher die harzartige Masse mit Aether übergiesst, so wird sie nach einiger Zeit gleichsam zerfressen und verwandelt sich in ein krystallini-

sches Pulver; wenn die Einwirkung der Salpetersäure auf das Benzoyl-Benzoin ohne bedeutende Erwärmung vor sich gegangen war, so ist das Pulver vollkommen farblos und die ätherische Lösung nur schwach gelblich gefärbt. Von dem Pulver erhielt ich gewöhnlich etwas mehr als die Hälfte des Gewichts des angewendeten Benzoyl-Benzoins. Beim Abdampfen der ätherischen Lösung erhält man eine dicke, ölartige Flüssigkeit. welche sich in Alcohol, sogar bei der Siedhitze nur schwer auflöst. Auch der pulverförmige Körper löst sich schwer in Alcohol; 1 Theil desselben erfordert 12 Theile kochenden Alcohols zu seiner Auflösung, und beim Erkalten scheidet er sich fast vollständig wieder in der Form weisser, glänzender Schuppen ab, welche aus treppenförmig zusammengewachsenen rhombischen Tafeln bestehen und in Masse betrachtet Aehnlichkeit mit Borsäure haben.

Die Krystalle dieser Nitroverbindung schmelzen ungefähr bei + 137° C. zu einer farblosen Flüssigkeit, welche erst bei + 110° zu einer körnigen dem Stärkezucker ähnlichen Masse erstarrt; in dünnen Schichten erstarrt sie zu einer gummiartigen Masse, welche aber beim Reiben mit einem harten Körper bald undurchsichtig und krystallinisch wird. In Wasser ist die Verbindung nicht auflöslich, in starker Salpetersäure aber löst sie sich, namentlich bei gelinder Erwärmung, sehr leicht in grosser Menge auf, ohne eine Zersetzung zu erleiden. Kocht man sie aber mit Salpetersäure, so entsteht ein neuer Körper, welcher ziemlich leicht in Aether löslich ist, in Alcohol aber noch schwerer als der unveränderte sich löst, und aus der heissen Lösung beim Erkalten sich pulverförmig ausscheidet. Der zuerstgenannte aus Alcohol umkrystallisirte Nitrokörper gab bei der Analyse folgende Resultate:

Aus 0,4665 des Körpers erhielt man:

1,195 CO_2 entsp. 69,88% C. und 0,180 HO. entsp. 4,28% H.

Aus 0,415 des Körpers erhielt man:

1,060 CO_2 entsp. 69,66% C. und 0,156 HO. entsp. 4,17% H.

0.624 des Körpers gaben 0,025 Stickstoff, entsp. 4,00% N.

Die Formel C_{42} H_{15} NO_{10} verlangt 69,80% C, 4,15% H. und 3,88% N.; unser Körper ist also aus C_{42} H_{16} O_8 durch Substitution von Wasserstoff durch NO_4 hervorgegangen, allein ob diese Substitution in der Benzoin- oder Benzoylgruppe stattgefunden hat, habe ich bis jetzt nicht ausmitteln können, indem er durch Aetzkali nicht so zerfällt, wie das Benzoyl-Benzoin. Wenn man die Quantität des Nitrokörpers berücksichtigt, welche aus einer gegebenen Menge Benzoyl-Benzoin erhalten wird, so ergiebt sich, dass nur die Hälfte des letzteren an der Bildung des krystallinischen Nitroproduktes Antheil habe; die andere Hälfte tritt in Gestalt eines ölartigen Körpers auf, welcher ebenfalls ein Nitroprodukt darstellt, dessen Zusammensetzung ich aber noch nicht ausmitteln konnte, weil ich ihn nicht in der zur Analyse nothwendigen Reinheit erhalten konnte.

Beim Uebergiessen von Benzoin mit Chloracetyl beginnt die Einwirkung nur langsam, aber beim Erwärmen bis + 40 — 50° C. geht die Auflösung unter Entwickelung von Chlorwasserstoffgas vor sich. Stärker darf man bis zur vollständigen Auflösung des Benzoins nicht erwärmen, weil sonst die Masse leicht sich bräunt und die Reinigung des Produktes erschwert wird. Nach vollendeter Auflösung (ich nahm gewöhnlich auf 4 Gewichtstheile Benzoin 3 Theile Chloracetyl) erhitzte ich die erhaltene klare, schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit im Wasserbade so lange, bis bei der Temperatur des kochenden Wassers nichts mehr entwich; gewöhnlich erhielt ich aus 4 Theilen Benzoin gegen 5 Theile Produkt, folglich hatten gleiche Aequivalente der beiden Körper auf einander eingewirkt. Das flüssige Produkt erstarrt beim Erkalten nur langsam und verwandelt sich in eine krystallinische Masse. In Aether und Alcohol löst diese sich sehr leicht, namentlich in ersterem, von dem sie in der Wärme nur etwas mehr als die Hälfte ihres Gewichtes erfordert. Bei der langsamen Verdunstung der ätherischen Lösung erhält man grosse rhombische Prismen und 6seitige Tafeln, welche aus rhombischen durch die Abstumpfung der stumpfen Ecken des Rhomboëders entstanden zu sein scheinen. Aus der heissen alcoholischen Auflösung krystallisirt der Körper beim Erkalten in

dünnen glänzenden Krystallen, gewöhnlich von letzterer Form. In Wasser ist er unlöslich, schmilzt bei einer unter dem Kochpunkte des Wassers liegenden Temperatur zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten dick wird, lange zähe bleibt, dann zu einer gummiartigen Masse erstarrt und sich endlich, besonders in dünnen Schichten, nur langsam in eine weisse krystallinische Masse umwandelt. Aus Alcohol und Aether umkrystallisirt gab mir dieser Körper folgende Resultate:

Aus 0,361 des Körpers erhielt man:

1,001 CO_2 entsp. 75,62% C. und 0 180 HO. entsp. 5,54% H.

Aus 0,407 erhielt man:

1,131 CO_2 entsp. 75,59% C. und 0,206 HO. entsp. 5,62% H.

Die Formel $C_{32} H_{14} O_6$ verlangt 75,59% C. und 5,51% H., folglich ist unser Körper Acetyl-Benzoin; seine Zusammensetzung wird durch die angeführte Formel ausgedrückt und seine Bildung geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$C_{28} H_{12} O_4 + C_4 H_3 O_2 Cl = C_{32} H_{14} O_6 + HCl.$$

Wässrige Kalilösung, Schwefelsäure und Chlorwasserstoff sind ohne Wirkung auf das Acetyl-Benzoin; weingeistige Kalilösung giebt damit nach beendigter Reaction ein Gemenge von essigsaurem und benzoesaurem Kali: ein Zerfallen, welches dem des Benzoyl-Benzoins entspricht.

Starke Salpetersäure giebt damit ein Gemenge von zwei Nitroprodukten in der Form einer dickflüssigen, durchsichtigen, fast farblosen, terpentinartigen Masse, welche in Wasser unlöslich, in Alcohol dagegen leicht und in Aether noch leichter löslich ist Aus der ätherischen Auflösung setzt sich ein fester Nitrokörper in der Form von krystallinischen Krusten ab.

(Aus dem *Bull. phys.-math. T. XV. No. 18.*)

30 Januar / 11 Februar 1857.

Notiz über zwei Topaskrystalle aus Nertschinsk. Von N. v. KOKSCHAROW.

a) Neuerdings erhielt ich aus Nertschinsk zwei sehr schöne Topaskrystalle, die in morphologischer und physikalischer Hinsicht ein besonderes Interesse verdienen.

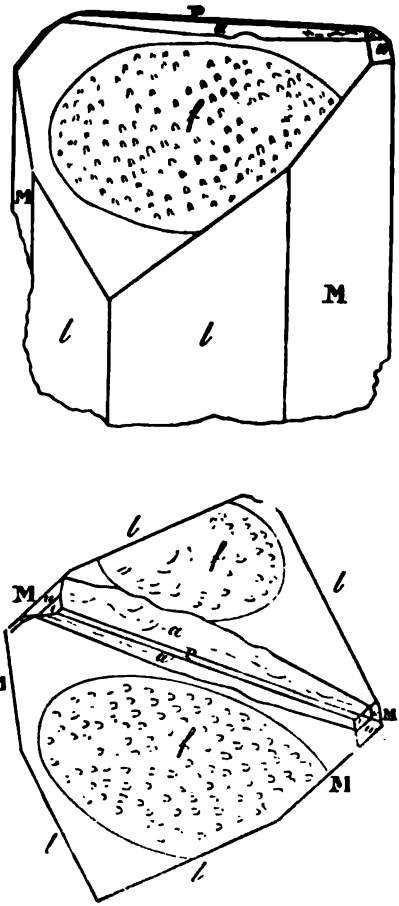
Es ist schon seit langer Zeit bekannt, dass in der Natur sich bisweilen Krystalle finden, deren Flächen einer wirklichen Krümmung unterworfen sind, d. h. wo, wie C. F. Naumann sagt, «eine gewisse Gesetzmässigkeit und Stetigkeit so unverkennbar scheint, dass man sich versucht fühlen möchte, ihre Regel durch den Calcül zu bestimmen [1]).» Dahin gehören z. B. die krummflächigen Gestalten des Diamants und die einiger anderen Mineralien. Meines Wissens ist aber bis jetzt die Ursache dieser wirklichen Krümmung der Krystallflächen noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen worden [2]). Die beiden oben angeführten Topaskrystalle entscheiden, wie es mir scheint, wenigstens zum Theil, die Frage auf eine bestimmte Weise.

---

1) Lehrbuch der Mineralogie von Dr. C. F. Naumann, Berlin, 1828, S. 104.

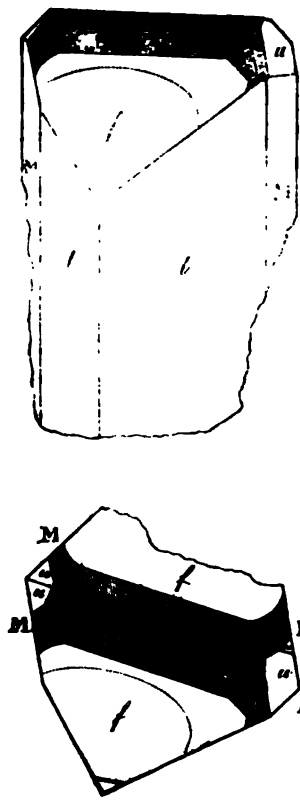
2) C. F. Naumann drückt sich über diesen Gegenstand folgendermaassen aus: «Diese Gestalten erscheinen als Systeme wirklicher stetig «gekrümmter Flächen; wenigstens lässt sich an ihnen nichts ent«decken, was zu einer Annahme einer bloss scheinbaren (etwa durch «viele, unter sehr stumpfen Winkeln zusammenstossende ebene Ele«mente hervorgebrachten) Krümmung berechtigen könnte. Sie dürf«ten daher auch als das Product eines wirklich auf krumme Flächen«bildung gerichteten Plastizismus, und folglich als Ausnahmen von dem «Naturgesetze zu betrachten sein, nach welchem allen anorganischen «Individuen ebenflächige Gestalten zukommen.» (Lehrbuch der Mineralogie von Dr. C. F. Naumann, Berlin 1828, S. 104.)

Einer von diesen Krystallen, den ich der Güte meines Bruders J. v. Kokscharow verdanke, und der wahrscheinlich aus dem Gebirgszuge Kuchuserken stammt, ist hier unten in schiefer und horizontaler Projection in natürlicher Grösse mit allen natürlichen Details dargestellt. Seine Farbe ist dunkel weingelb und, mit Ausnahme einiger Risse, ist er ganz durchsichtig.



Eine besondere Ausbildung der Flächen $f = \breve{P}\infty$ und $a = \frac{1}{2}\breve{P}\infty$ in diesem Krystalle ist gleich in die Augen fallend. Denn in der That auf den Flächen f, auf der einen so wie auf der andern (vergl. die horizontale Projection) bemerkt man, ungefähr in der Mitte derselben, ein Feld mit einem ellipsoidalen Umriss welches ebenflächig, ziemlich glänzend und sehr schwach druſenartig ist, während im Gegentheil alle anderen Theile der Flächen f (d. h. die angränzenden Theile zu diesem ellipsoidalen Felde) regelmässig gekrümmt sind und eine spheroidale und so vollkommen glänzende Oberfläche wie einen Spiegel darbieten. Was die beiden Flächen a anlangt, so sind dieselben glänzend und etwas druſenartig; aber was an diesen letzteren Flächen bemerkenswerth ist, das sind ihre Combinationskanten mit gekrümmten glänzenden Oberflächen der beiden Flächen f. Diese Combinationskanten laufen nicht parallel mit den Combinationskanten $\frac{P}{a}$ und jede derselben bietet keine gerade, wohl aber eine gebrochene Linie dar, die sich zu den Flächen i erhebt und indem sie sich der Mitte der Flächen f nähert neigt. (Vergl. die Figur.) Die unregelmässige Ausbildung dieser Combinationskanten hat aber, wie wir gleich sehen werden, ihren bestimmten Grund.

Der zweite Topaskrystall, den ich der freundlichen Gewogenheit des Herrn D. v. Salomirsky verdanke, und der wahrscheinlich aus der Umgegend des Flusses Urulga stammt, ist hier auch in schiefer und horizontaler Projection, in natürlicher Grösse und mit allen natürlichen Details dargestellt. Er ist farblos, und wie der erste mit Ausnahme einiger Risse, vollkommen durchsichtig.



Das ganze Interesse dieses Krystalls concentrirt sich ebenfalls auf die Flächen f und a. Wie in dem ersten Krystalle, bemerkt man ebenfalls auf der Fläche f ein Feld mit einem ellipsoidalen Umriss, das vollkommen ebenflächig, aber weit weniger drusenartig ist als es im ersten Krystalle der Fall war. Dieses Feld ist von einer kaum bemerkbar gekrümmten und vollkommen glänzenden Oberfläche umgeben. Die beiden Flächen a sind rauh. Doch eine besondere Aufmerksamkeit verdienen die Räume zwischen den Flächen a und der gekrümmten glänzenden Oberfläche, und zwischen dieser letz-

teren und den Flächen u. Wie man in der That aus den Figuren ersieht, finden sich da mehrere, obgleich matte doch ganz deutliche, Krystallflächen. Diese letzteren bilden unter sich, so wie mit der glänzenden gekrümmten Oberfläche so stumpfe Winkel, dass das Ganze, d. h. Alles was zwischen den Flächen a, u, l und M liegt, so zu sagen, ein und dieselbe Fläche f, mit einer besonderen Art von Zeichnung darbietet. In der Wirklichkeit ist aber die wahre Fläche f bloss das Feld, das durch die ellipsoidale Linie (auf der Figur punktirte Linie) begränzt wird. Es ist leicht ersichtbar, dass die Combinationskante zwischen der Fläche a und der glänzenden schwach gekrümmten Oberfläche durch eine Fläche, die mit dieser letzteren einen sehr stumpfen Winkel bildet, abgestumpft wird; dass in der Diagonalzone dieser Abstumpfungsfläche zwei Flächen liegen: eine schmale, die an die Fläche u angränzt und eine andere, die als ein Rhomboid erscheint u. s. w. Alle diese letzten Flächen, ungeachtet der etwas abgerundeten Combinationskanten die sie bilden, sind sehr deutlich und symmetrisch an beiden Seiten des Krystalls ausgebildet. Wenn diese Flächen nicht rauh wären und wenn der Krystall selbst etwas kleiner wäre, so hätte man ihre gemeinschaftlichen Neigungen mit Leichtigkeit messen können. Es ist aber klar, dass die Coefficienten der krystallographischen Zeichen solcher Flächen keines Falls durch einfache Zahlen können ausgedrückt werden. Mehrere ausgezeichnete Mineralogen läugnen die Existenz solcher Flächen in der Natur und sind gewöhnlich geneigt dieselben als Unvollkommenheiten der Flächen mit einfachen Coefficienten zu erklären. Die beiden angeführten Topasexemplare widersprechen jedoch dieser Ansicht. An dem zweiten Krystalle sieht man deutlich, dass die oben erwähnten sonderbaren Flächen wirklich vorhanden sind. Es scheint, dass in der Natur dieselben nicht immer so deutlich entstehen konnten, als es bei dem zweiten farblosen Krystalle der Fall war, sondern dass in manchen Fällen wir bloss eine Tendenz der Natur sehen solche zu bilden, eine Tendenz die in dem natürlichen Krystalle durch die Krümmung der Krystallflächen ausgedrückt wird. Man sieht in der That in dem ersten Topaskry-

stalle ganz klar, dass die ziemlich stark gekrümmte glänzende Oberfläche, die das Feld mit einem ellipsoidalen Umrisse umgiebt, nichts anders ist als die verschiedenen Abstumpfungsflächen (ähnlich denen die wir an dem zweiten Krystall gesehen haben) die in eine und dieselbe gekrümmte Fläche verschmolzen sind, was auch den Combinationskanten zwischen den Flächen a und dieser glänzenden Oberfläche einen Stützpunkt giebt, denn eine jede dieser Combinationskanten bietet nicht eine gerade, wohl aber eine gebrochene Linie dar. In dem ersten Krystalle sehen wir, so zu sagen, einen Kampf, der zwischen der Normalform eines flüssigen und der eines starren Körpers Statt gefunden hat, einen Kampf, der im Augenblick der Entscheidung fixirt wurde, d. h. der Körper erstarrte fast in demselben Augenblick, wo die oben angeführten eigenthümlichen Abstumpfungsflächen entstehen sollten. In dem ersten, so wie in dem zweiten Krystalle, ist also die wirkliche Fläche f bloss das Feld mit dem ellipsoidalen Umriss. Was die gekrümmte Oberfläche, an beiden Seiten der Krystalle, anbelangt, so muss man dieselbe als eine Verschmelzung vieler Flächen betrachten.

(Aus dem *Bull. phys.-math. T. XV. No. 20.*)

30 Janvier / 11 Février 1857.

Recherches physiologiques et toxicologiques sur le curare, par le professeur E. Pélikan à St.-Pétersbourg.

Par l'intervention de MM. Brandt et Zablotsky, j'ai reçu l'automne dernier de MM. Cl. Bernard et Lecomte de Paris, un poison américain, connu sous le nom de curare ou woorara. J'ai l'honneur de présenter à l'Académie les résultats des différentes expériences que j'ai faites avec ce poison.

I. Brocklesby et Fontana, dans le siècle passé, et Emmert en 1818 ont constaté, que le woorara ou le tieunas qui est probablement identique avec le curare, administré intérieurement à différents oiseaux, produisait le même effet que lorsqu'il était résorbé par le tissu cellulaire sous-cutané, ou injecté dans les veines; avec cette seule différence, que le poison agissait alors moins vite et qu'il fallait en employer une plus grande dose. Vulpian et Cogswell ont confirmé dernièrement ce fait. J'ai fait des essais sur 5 lapins, dont deux n'avaient rien mangé depuis quelque temps. A chacun furent administrés 0.30 gramm. de curare dissouts dans 2 gramm. d'eau. Les lapins, qui avaient jeûné auparavant, moururent bientôt, l'un au bout de 3 minutes, l'autre, de 12 minutes, avec tous les signes caractéristiques que produit ce poison; chez le premier des deux lapins, les signes d'empoisonnement se manifestèrent après $1\frac{1}{2}$ minutes; chez le second après 7 minutes. Le poison avait été introduit au

moyen d'une sonde élastique, enduite d'huile d'olive. L'autopsie a montré du sang liquide et plus foncé qu'à l'ordinaire, dans tous les organes: l'estomac ne contenait qu'un peu de la solution de curare, qui avait été portée dans l'estomac, et quelques restes de nourriture. En commençant de la bouche jusqu'au pylore, la muqueuse ne présentait nulle part de solution de continuité (ni écorchure, ni plaie, ni ulcère). Les deux autres lapins, forts et bien nourris, ont présenté d'autres phénomènes. La même dose de curare fut portée dans l'estomac avec les mêmes précautions, que dans les expériences précédentes. Après 45 minutes se manifesta chez l'un une grande faiblesse dans les extrémités antérieures et postérieures, une vacillation etc., mais, $2^1/_2$ heures après l'intoxication l'animal se rétablit et parut être bien portant, ainsi que le lendemain et le surlendemain. Chez l'autre l'effet du poison se manifesta après 35 minutes et la mort s'ensuivit 2 minutes après. Il ne présentait qu'une faiblesse générale des membres et une accélération de la respiration. La muqueuse du canal alimentaire offrait le même aspect, que dans les deux cas précédents; seulement l'estomac était distendu par une grande quantité de chymus vert et farineux. Enfin le 5me lapin, assez fort et bien nourri, reçut 0,062 gramm. de curare dans 2 gramm. d'eau; il ne présenta rien d'extraordinaire, même quelques heures après l'expérience. Le lendemain il était bien portant.

Je ne saurais donc me ranger de l'opinion de MM. Bernard et Pelouze, et mes essais me font conclure que le curare s'absorbe par la muqueuse de l'estomac. Si toutefois ces physiologues ont trouvé que ce poison, pris à l'intérieur, ne produisait aucun effet, c'est qu'ils en avaient probablement administré de trop petites quantités, et sans faire attention à l'état de l'estomac et à tant d'autres circonstances, qui font varier si souvent les effets des poisons. Par conséquent leurs expériences, publiées dans leur 1er mémoire de 1850, touchant la non-absorption du curare par les membranes muqueuses séparées du corps d'un animal, ont peu de valeur. Il est connu depuis longtems, que les poisons narcotiques agissent bien plus rapidement et plus fortement, quand ils

sont introduits directement dans le système artériel, que quand ils le sont par l'intermédiaire du tube digestif. Quant à cela, je dois conclure de mes expériences que l'extrait spiritueux de la noix vomique est parfaitement analogue au curare. 0,01 gramm. de cet extrait, porté sous la peau des lapins, détermina le tétanos, tantôt après 5, tantôt au bout de 7 et enfin quelquefois après 9 minutes, et occasiona ensuite la mort, tandis que 0,62 gramm., introduits dans l'estomac produisirent aussi le tétanos, mais, dans un cas, au bout d'une heure seulement, une seconde fois après 30 minutes avec tous les symptomes caractéristiques de l'intoxication par la strychnine, auxquels succéda la mort. 0,062 gramm. de cet extrait ingérés dans l'estomac d'un grand chien furent sans effet; 0,30 gramm. introduits dans l'estomac d'un autre grand chien, après 30 minutes provoquèrent le tétanos qui se répéta quatre fois. Le chien se remit après 4 heures, mais fut encore faible; 2 jours suffirent pour son entier rétablissement. Une semaine après, 0,062 gramm. de cet extrait, introduits dans le tissu cellulaire sous-cutané du même chien, produisirent de légères convulsions; il se rétablit promptement. Deux semaines après 0,062 gramm. de curare, introduits sous la peau, ne produisirent qu'une légère faiblesse des extrémités; le rétablissement eut lieu au bout de $1^1/_2$ heure. 0,062 gramm. d'extrait de noix vomique furent introduits sous la peau d'un chien de taille moyenne; effet: tétanos après 7 minutes et mort après 25 minutes. 0,062 gramm. de curare portés dans le tissu cellulaire sous-cutané d'un chien de la même taille et bien nourri, agirent dans $7^1/_2$ minutes avec tous les symptomes caractéristiques de ce poison; mort après 10 minutes.

J'ai obtenu des effets semblables dans les expériences souvent répétées sur d'autres animaux, auxquels j'avais introduit de l'extrait de noix vomique, soit sous la peau, soit dans l'estomac.

II. D'après mes expériences sur des animaux, je dois confirmer l'opinion de M. Cl. Bernard, concernant l'action paralysante du curare sur les nerfs; sous ce rapport aussi l'effet est diamètralement opposé à celui de la strychnine. Je dois

dire cependant que, lorsqu'on irrite les nerfs immédiatement après la mort, les contractions dans les muscles correspondants ne manquent pas toujours: M. Bernard a avancé que ces contractions ne se rencontrent jamais. J'ai vu des exemples de contraction de muscles pendant quelques minutes après la mort, soit en pinçant, soit en incisant le nerf sciatique. Ainsi chez un cheval, auquel on avait injecté une solution de 0,25 gramm. de curare dans une des veines jugulaires et qui était mort 9 minutes après, on pouvait encore produire des contractions de muscles 10 minutes après la mort. Une fois j'ai provoqué les contractions des muscles 15 minutes après la mort: c'était un lapin, sous la peau duquel j'avais porté 0,062 gramm. de curare, mêlés avec autant de tannin (premiers effets après $4^1/_2$ minutes, mort après 10 minutes), et dans un autre cas les contractions se manifestèrent pendant plus de 5 minutes après la mort, dans les muscles d'un lapin empoisonné par 0,062 gramm. de curare avec 0,02 gramm. d'iode et 0,06 gramm. d'iodure de potassium (voyez plus loin) introduits sous la peau (mort après 10 minutes).

Bien que j'aie moi-même provoqué de pareilles contractions, je serais tenté pourtant de les considérer comme des exceptions à la règle générale posée par M. Cl. Bernard, exceptions qui tiennent à quelques dispositions individuelles de l'animal, ou à des causes qui ne sont pas encore approfondies.

M. Cl. Bernard et dans les derniers temps M. Kölliker ont avancé d'après leurs expériences, que le curare ne produisait aucun effet sur un membre, dont la circulation du sang n'était point en communication avec le système artériel de tout l'organisme. Ils en conclurent que l'agent paralysant les nerfs se propageait de la périphérie au centre. Cette manière d'agir du curare est évidemment contraire à celle de la strychnine, ce qui est confirmé par les expériences. J'ai provoqué des contractions musculaires chez les chiens et les lapins morts de strychnine et auquels on avait d'abord divisé le nerf sciatique, en irritant le nerf préalablement divisé, contractions qui se prolongeaient 25 minutes après que le nerf, qui n'avait pas été coupé, n'en provoquait plus. Ceci prouve

que l'agent paralysant les nerfs se propageait du centre à la périphérie, et que la section des nerfs entretient l'excitabilité dans ces nerfs des animaux empoisonnés par la strychnine. Pour me persuader que les phénomènes que je viens d'indiquer, proviennent de la strychnine, j'ai fait des expériences analogues sur des animaux que j'avais pendus ou empoisonnés avec de la coniine ou d'autres poisons. S'il existait parfois une différence dans la durée des contractions provoquées par l'irritation du nerf préalablement coupé, et dans celle des contractions produites par l'irritation du nerf laissé intact, cette différence, dis-je, ne surpassait jamais 1 à 2 minutes. Mais si l'on employait du curare au lieu de la strychnine, alors les phénomènes étaient tout opposés. Chez les chiens et les lapins, dont on avait coupé le nerf sciatique d'un côté, les contractions musculaires cessèrent en même tems des deux côtés et généralement 1 à $1^1/_2$ minutes après la mort. L'opinion de M. Cl. Bernard et de M. Kölliker, que la direction de l'agent paralysant, qui produit le curare, est tout opposée à la direction que l'on remarque ordinairement dans la paralysie de ces nerfs, est donc confirmée par les expériences citées.

III. La Curarine, préparée par mon collègue M. J. Trapp (d'après la manière indiquée par MM. Boussingault et Roulin, avec cette seule différence, qu'il employait aussi l'extrait aqueux du curare) fut introduite, en poudre et à dose de 0,05 gramm., sous la peau d'un lapin jeune et assez maigre. Des effets, semblables à ceux du curare, se manifestèrent après 13 minutes; mort après 40 minutes. Les phénomènes de contraction des muscles par l'irritation des nerfs sont identiques à ceux du curare. Cette expérience doit naturellement élever quelque doute sur la justesse de la supposition de ceux qui croient, que les indigènes de l'Amérique, en préparant le curare des différentes espèces de lianes, y ajoutent encore du poison des serpents vénimeux. Ajoutons aussi que la chaleur de l'ébullition de l'eau n'anéantit pas l'action toxique du curare.

IV. Il est difficile de trouver un antidote contre le curare, une fois qu'il est entré dans l'économie animale par injection

dans les veines, par introduction dans l'estomac ou par résorption par le tissu cellulaire sous-cutané. Le curare mêlé à du tannin ou à une solution d'iode dans l'eau avec de la iodure de potassium (et cette solution évaporée à sec) — produit la mort. J'ai remarqué que même 0,062 gramm. de curare mêlés à autant de tannin ou à 0,02 gramm. d'iode, produisaient la mort avec tous les effets caractéristiques du curare, et quoique la contraction musculaire, provoquée par l'irritation des nerfs, ait existé plus longtems que lorsque le curare pur était introduit dans l'économie animale, cependant je ne saurais dire si cela provenait de l'antidote (tannin ou iode) ou si c'était l'individualité des animaux, qui produisait cette différence dans les phénomènes. Quoiqu'en plaçant sous la peau des lapins un précipité, obtenu en ajoutant une solution de tannin à 0,062 gramm. de curare dissouts dans l'eau, je n'aie point observé d'empoisonnement — en général, une fois que le curare a produit ses effets, les antidotes ne sont plus efficaces et même la strychnine ne produit aucun effet, quand celui du curare s'est déjà manifesté. De même le curare n'anéantit point les effets de la strychnine, quand ces derniers ont eu le temps de se produire. En employant un sel de la strychnine avec du curare, je n'ai jamais observé d'effets mixtes, mais, en plus grande partie, c'étaient les effets de l'un ou de l'autre poison qui dominaient. Cela provenait: 1) de la quantité relative et 2) de la forme sous laquelle ces poisons avaient été employés, c'est à dire: le poison, qui pouvait le plus facilement se dissoudre dans l'eau et, par conséquent, être le plus facilement résorbé, était aussi le premier à manifester son action. Je n'ai jamais vu les effets de la strychnine anéantir ceux du curare et vice versa, quand on les employait en même temps, pourvu qu'on en avait pris une quantité suffisante, de sorte que les expériences de MM. Morgan, Harley et autres peuvent trouver leur explication dans l'insuffisance des doses employées par eux. La propriété curative du curare dans les empoisonnements par la strychnine et réciproquement, est donc sans aucune importance.

V. La présence du curare peut être constatée par une réaction sur la curarine. Les meilleurs réactifs pour ce der-

nier sont les mêmes que ceux qui sont d'usage pour la strychnine, c'est à dire l'acide sulfurique joint au chromate de potasse ou au ferricyanure de potassium. La moindre quantité de curarine, dissoute dans une goutte d'eau avec l'addition d'un peu de chromate de potasse ou de ferricyanure de potassium et mêlée à une goutte d'acide sulfurique concentré, dilué avec de l'eau distillée à parties égales, donne une coloration brune, qui n'est que momentanée et qui passe sur le champ au rouge violet bien tranché. La coloration en rouge est assez stable et ne s'altère pas promptement, même quand on chauffe légèrement le mélange. Le peroxyde de plomb puce, joint à l'acide sulfurique concentré, ainsi que le traitement par le galvanisme sont aussi de bons réactifs pour la curarine; le premier donne une coloration violette, le second une coloration rouge au pôle positif de la pile galvanique. Si la quantité de curare n'est pas assez grande pour en pouvoir obtenir la curarine, on peut aussi opérer sur une solution de curare, seulement au lieu d'un beau rouge, on n'obtiendra qu'un violet peu tranché.

Résumé.

1) Le curare, ainsi que l'extrait spiritueux de noix vomique, a toujours une action déterminée quand il est introduit dans le canal digestif, mais, toutes choses égales quant à l'animal, l'action est généralement moins forte que quand le poison est injecté dans une veine, ou absorbé par le tissu cellulaire sous-cutané.

2) Il n'y a pas par conséquent des raisons qui fassent admettre une propriété ou une composition particulière (par exemple l'existence d'un poison de serpent) au curare, qui a fait croire à quelques anciens expérimentateurs (Condamine, Paw, Bankrost) et quelques uns de nos jours (Bernard, Pelouze, Alvaro Reynoso et autres), que l'action de ce poison était toute particulière et que la muqueuse de l'estomac refusait de l'absorber.

3) Le curare, comme poison narcotique, est sujet aux mêmes lois que l'extrait spiritueux de noix vomique et les

autres poisons narcotiques, c'est à dire, que plus l'animal est maigre, plus il a jeûné et plus son estomac est vide, plus l'action du curare sera forte, prompte et prononcée; les conditions opposées ne peuvent qu'affaiblir son action.

4) La contraction musculaire pendant l'irritation des nerfs ne cesse pas toujours immédiatement après la mort, quoiqu'en dise M. Bernard.

5) L'opinion de M. Bernard par rapport à l'action paralysante du curare sur les nerfs des muscles et ensuite sur les troncs nerveux, dans la direction tout opposée à celle que l'on observe généralement, peut être parfaitement constatée sur des animaux empoisonnés par le curare, après que leur nerf sciatique a été préalablement coupé.

6) La curarine produit des effets analogues à ceux du curare; ainsi il ne faut point supposer dans ce dernier la présence de quelque substance inconnue (poison de serpent ou autre).

7) Ni le tannin, ni l'iode, ni la strychnine ne peuvent détruire l'effet du curare, quand on en a employé une dose suffisante: son action ne peut être changée qu'en apparence.

8) Le curare et la strychnine, pris en quantité assez grande pour produire l'empoisonnement, ne peuvent pas mutuellement détruire leur action. Dans la majorité des cas celui des poisons, qui peut être absorbé le plus facilement, manifeste son effet avec plus d'intensité.

9) Pour constater la présence de curare, il faut opérer une réaction sur la curarine, réaction qui est la même que pour la strychnine, avec cette seule différence, que les colorations obtenues avec de l'acide sulfurique et du chromate de potasse, du ferricyanure de potassium ou de péroxyde de plomb-puce, sont plus stables que celles, que l'on obtient en opérant sur les sels de la strychnine. La réaction du galvanisme sur la curarine est la même que celle de la strychnine.

—

Appendice.

Lorsque j'entrepris les expériences avec le curare, je n'avais sur ce sujet que les résultats des travaux de M. le pro-

fesseur Kölliker de Würzbourg, insérés dans les «Comptes rendus des séances etc.» du mois de novembre 1856. Il y a quelque jours seulement, que j'ai reçu un article du savant de Würzbourg, publié dans les Archives de Virchow (tome Xme, septembre et novembre 1856). Dans cet article, qui contient beaucoup d'expériences intéressantes faites sur différents animaux, l'auteur décrit entre autres, les résultats, qu'il a obtenus en administrant le curare intérieurement et après avoir fait la ligature des nerfs sciatiques. Ces résultats confirment les miens; mais ni lui, ni aucun autre expérimentateur n'ont essayé d'employer la curarine (l'alcaloide du curare) et d'expliquer par cela même un point essentiel par rapport aux effets toxiques de ce poison. C'est surtout en cela, que mes expériences diffèrent de celles de MM. Bernard, Kölliker et autres.

Ce 4 (16) février 1857.

(Tiré du *Bull. phys.-mathém. T. XV. No.* 21.)

$\frac{7}{19}$ November 1856.

Bemerkungen über den Gebrauch des Fahrenheitschen Aräometers zur Bestimmung des Salzgehaltes des Meerwassers; vom Akademiker LENZ.

Bei Abfassung einer Anweisung zur Anstellung von Versuchen über die Salzigkeit des Meerwassers, welche ich für die Officiere der russischen Flotte in russischer Sprache abgefasst habe, und welche im Marine-Journal (Морской Сборникъ) erscheinen wird, — wurde ich veranlasst, die Ansprüche in Betracht zu ziehen, die man an solche Versuche zu machen berechtigt ist, so wie auch die Theorie des Aräometers genauer zu studiren. Da ich glaube, dass einige der von mir abgeleiteten Resultate auch für Andre, die ähnliche Versuche anzustellen gedenken, von Nutzen sein könnten, so erlaube ich mir hiermit, dieselben der Akademie mitzutheilen und auf ihre Bekanntmachung im Bulletin anzutragen.

Bei der Wahl des für solche Untersuchungen anzuwendenden Aräometers kann wohl kaum ein Zweifel darüber sein, dass das Gewichtsaräometer mit constantem Volum dem Scalenaräometer vorzuziehen sei, denn erstlich ist das Gewichtsaräometer bei weitém empfindlicher, — man müsste denn beim Scalenaräometer den Theil, welcher die Scala enthält, sehr dünn und dann sehr lang machen, wodurch es für den Gebrauch, und namentlich auf dem Schiffe, sehr unpraktisch wird, — dann aber ist das Gewichtsaräometer weniger Fehlern

unterworfen, da seine Genauigkeit nicht von der gleichmässigen Dicke des Halses abhängig ist. Wenn man sich aber nun zum Gewichtsaräometer entschliesst, so wird hier das Fahrenheitsche unbedingt den Vorzug verdienen, da es einfacher ist als das Nicholsonsche und dabei dennoch zu dem hier gewünschten Zweck, der Bestimmung des specifischen Gewichtes der Flüssigkeiten, vollkommen ausreicht.

Zur Verminderung oder leichteren Beseitigung der sich beim Eintauchen in's Wasser an das Instrument anhängenden Luftbläschen, muss man dem Körper des Fahrenheitschen Aräometers die möglichst einfache und abgerundete Gestalt, ohne Biegungen und scharfe Winkel geben; bei dem von mir empfohlenen und wirklich angefertigten Apparate besteht der hohle Körper aus einem Cylinder mit 2 angesetzten Halbkugeln; die senkrechte Stellung beim Schwimmen und das richtige Eintauchen wird durch Einschmelzen einer Bleimasse in der unteren Halbkugel bewirkt.

Ich musste mir nun zuerst die Frage stellen, welche Empfindlichkeit man dem Apparate geben soll. Theoretisch ist dieselbe nicht begrenzt, da sie von dem Verhältniss des Querschnitts des Halses zum Volum des untergetauchten Apparates abhängt, welches Verhältniss beliebig vergrössert werden kann; allein beim Gebrauch wird eine zu grosse Genauigkeit überflüssig, und besonders auf dem Schiff, wo man keinen feststehenden Punkt hat, geradezu unzulässig. Ausserdem aber wird die Genauigkeit von einer anderen Seite auf sehr bestimmte Weise beschränkt. Es hängt nämlich das specifische Gewicht des Meerwassers, wie aller anderen Flüssigkeiten, von seiner Temperatur ab; Versuche von Muncke über die durch die Temperatur bedingten Aenderungen des specifischen Gewichtes des Seewassers bestimmen diese Abhängigkeit genauer und scheinen mir den Vorzug vor anderen Versuchen der Art (und hierunter meinen eigenen) in der Beziehung zu verdienen, dass sie an wirklichem Seewasser, wenn auch künstlich bereitetem, angestellt wurden, während die anderen sich immer nur auf Kochsalzlösungen beziehen. Nach diesen Versuchen betrug die Aenderung des specifischen Gewichtes 0,000025 für eine Aenderung der Temperatur von 0,1° R., —

wenn man diese Aenderung bei der Temperatur von + 12° beobachtete, wie sie wohl im Mittel bei solchen Versuchen auf dem Meere vorkommt. Da man nun schwerlich im Stande ist, auf dem Schiffe dem erprobten Wasser eine bis auf 0,1° constante Temperatur zu geben, und solche auch an den gewöhnlichen Thermometern nicht mit einer grösseren Genauigkeit abgelesen werden kann, so können wir 0,000025 als die zu erlangende Grenze der Genauigkeit bei Bestimmung des specifischen Gewichtes des Seewassers ansehen. Taucht nun das Instrument bis zum Zeichen am Halse ein, und ist das Volum des eingetauchten Theils des Aräometers $= v$, so wird bei einer kleinen Abnahme des specifischen Gewichtes das Instrument um die Grösse Δv tiefer eintauchen; das specifische Gewicht dieser leichten Flüssigkeit gegen die erste wird also $\frac{v}{v + \Delta v} = 1 - \frac{\Delta v}{v}$ sein, wenn wir die höheren Potenzen von $\frac{\Delta v}{v}$ vernachlässigen. Die Grösse $\frac{\Delta v}{v}$ darf nun nach Obigem für den kleinsten zu beobachtenden Werth von Δv, nicht über 0,000025 betragen

Ist nun der Durchmesser des Halses $= 2x$, so ist der Querschnitt $= x^2\pi$; ich nehme nun an, es sei die kleinste noch zu bemerkende Grösse des Eintauchens $= \frac{1}{4}$ engl. Linie, dann wird also $\frac{\Delta v}{v} = \frac{x^2\pi}{4v}$ und folglich müssen wir haben:

$$\frac{x^2\pi}{4v} = 0{,}000025$$

woraus

$$x = \sqrt{\frac{0{,}0001 \cdot v}{\pi}}$$

Nun ist v für unsern Apparat nahezu 5800 Kubiklinien, folglich erhalten wir für x die Grösse 0,42, d. h. der Durchmesser des Halses unseres Instruments darf nicht dünner als 0,84 Linien sein, um die nöthige Genauigkeit bei den Versuchen zu geben. Da der Hals an unserem Instrument nur 0,6‴ dick ist, wobei er immer noch die nöthige Steifigkeit zeigt, so ist unser Apparat noch bedeutend empfindlicher als es verlangt wird.

Die Bestimmung des specifischen Gewichtes einer Flüssigkeit, — die wir, wie das Seewasser, schwerer als das reine Wasser annehmen wollen, — verlangt nun 3 Abwägungen, nämlich:

1) Wir wägen zuerst den Apparat in der Luft bei der Temperatur t und dem Barometerstande b. Behalten wir nun die in den bekannten Bessel'schen Reduktionsformeln auf den leeren Raum gebrauchten Bezeichnungen bei und nennen hiernach das wahre Gewicht des Aräometers, im leeren Raum, $= P$, das auf der andern Wagschale gebrauchte Gewicht $= p$ (auf den leeren Raum bezogen), das Verhältniss des Volums des Aräometers bei 0 und bei t^0 (Reaum.) $= 1 : R$, das specifische Gewicht des Aräometers $= D$, die entsprechende Grösse für die Gewichte auf der andern Wagschale aber $= 1 : r$ und $= d$, endlich das specifische Gewicht der Luft während der Wägung (also entsprechend der Temperatur t und dem Barometerstand b) $= Q$, so erhalten wir die Bessel'sche Gleichung

$$P\left(1 - \frac{QR}{D}\right) = p\left(1 - \frac{Qr}{d}\right)$$

also

$$P = p\,\frac{1 - \frac{Qr}{d}}{1 - \frac{QR}{D}} \qquad \text{(II)}$$

2) Hierauf senken wir den Apparat in reines Wasser von der Temperatur t' und bringen ihn zum Eintauchen bis zum Zeichen durch Auflage des Gewichtes m; wir nehmen dabei die Temperatur der Luft gleich der des Wassers an, nämlich t'. Es ist in diesem Falle das Gewicht des Aräometers gleich dem Gewichte des verdrängten Wassers. Um das Gewicht des Apparats zu bestimmen, bemerken wir, dass derselbe sich nur zum Theil im Wasser befindet, mit seinem obern Theil bis zum Zeichen aber in der Luft. Sei nun das wahre Gewicht dieses aus dem Wasser hervorragenden Theils $= \omega$, sein spezifisches Gewicht $= \delta$ (welches natürlich von dem spezifischen Gewichte des ganzen hohlen Apparats sehr verschieden sein wird), das Verhältniss der Volumen dieses Theils

bei 0 und $t' = 1 : R'$ und sein Volum bei $t' = v$; dann ist sein Gewicht in der Luft $\omega \left(1 - \frac{Q'R'}{\delta}\right)$, wo Q' das specifische Gewicht der Luft bei dieser Abwägung bedeutet. Das wahre Gewicht des untergetauchten Theils ist also $P - \omega$, folglich wird das volle Gewicht, mit welchem der Apparat abwärts drückt $= P - \omega + \omega \left(1 - \frac{Q'R'}{\delta}\right) = P - \omega \frac{Q'R'}{\delta}$. Das Volum v des ganzen Apparats ist $\frac{R'P}{cD}$ wenn c das Gewicht der Kubikeinheit des Wassers von 3,2 bedeutet; eben so ist das Volum v' des in der Luft befindlichen Theils $= \frac{R'\omega}{c\delta}$, daher ist das Volum des untergetauchten Theils $= v - v' = \frac{R'}{c}\left(\frac{P}{D} - \frac{\omega}{\delta}\right)$. Dieses ist auch das Volum des verdrängten Wassers, dessen specifisches Gewicht bei der Temperatur der Abwägung wir mit q bezeichnen wollen; es ist folglich das Gewicht des verdrängten Wassers $(v - v')\, qc = R'q\left(\frac{P}{D} - \frac{\omega}{\delta}\right)$. Da dieses Gewicht dem früher gefundenen Gewichte des schwimmenden Apparates gleich sein muss und das Zulagegewicht m in der Luft offenbar $m\left(1 - \frac{Q'r'}{d}\right)$ sein wird, so erhalten wir die Gleichung

$$P - \omega \frac{Q'R'}{\delta} + m\left(1 - \frac{Q'r'}{d}\right) = R'q\left(\frac{P}{D} - \frac{\omega}{\delta}\right) \quad (2)$$

3) Endlich tauchen wir das Aräometer in die Flüssigkeit, deren specifisches Gewicht wir bestimmen wollen, und bringen es wiederum zum Eintauchen bis zum Halse durch das Auflagegewicht s, welches wir dem früheren Gewichte m hinzufügen. Verändern wir die Grössen Q', R', r' in die diesem Versuch entsprechenden Q'', R'', r'' und nennen das specifische Gewicht der untersuchten Flüssigkeit $= x$ (natürlich bei der Temperatur des Versuches), so erhalten wir offenbar ganz auf dieselbe Weise wie im zweiten Fall, die Gleichung

$$(3)\; P - \omega\frac{Q''R''}{\delta} + m\left(1 - \frac{Q''r''}{d}\right) + s\left(1 - \frac{Q''r''}{d}\right) = R''x\left(\frac{P}{D} - \frac{\omega}{\delta}\right)$$

Theilen wir endlich (3) durch (2), so bekommen wir

$$\frac{R''x}{R'q} = \frac{P - \omega\frac{Q''R''}{\delta} + (m+s)\left(1-\frac{Q''r''}{d}\right)}{P - \omega\frac{Q'R'}{\delta} + m\left(1-\frac{Q'r'}{d}\right)}$$

und wenn wir aus der Gleichung (1) den Werth von P substituiren

$$\frac{R''x}{R'q} = \frac{\frac{p\left(1-\frac{Qr}{d}\right)}{1-\frac{QR}{D}} - \omega\frac{Q''R''}{\delta} + (m+s)\left(1-\frac{Q''r''}{d}\right)}{\frac{p\left(1-\frac{Qr}{d}\right)}{1-\frac{QR}{D}} - \omega\frac{Q'R'}{\delta} + m\left(1-\frac{Q'r'}{d}\right)}$$

welcher Gleichung man folgende Form geben kann:

$$\frac{R''x}{R'q} = \frac{(p+m+s) - A + B}{(p+m) - A' + B'} \qquad (4)$$

wenn man der Kürze halber setzt

$$A = p\frac{Qr}{d} + \omega\frac{Q''R''}{d} + (m+s)\left(\frac{QR}{D} + \frac{Q''r''}{d}\right)$$

$$A' = p\frac{Qr}{d} + \omega\frac{Q'R'}{\delta} + m\left(\frac{QR}{D} + \frac{Q'r'}{d}\right)$$

$$B = \omega\frac{Q''R''QR}{D\delta} + (m+s)\frac{Q'r''QR}{Dd}$$

$$B' = \omega\frac{Q'R'QR}{D\delta} + m\frac{Q'r'QR}{Dd}$$

Da das specifische Gewicht der Luft Q, Q', Q'', wie verschieden auch die Temperaturen und die Barometerstände bei den verschiedenen Wägungen gewesen sein mögen, immer nur durch einen sehr kleinen Bruch $\left(\text{circa } \frac{1}{770}\right)$ ausgedrückt wird, so ersieht man leicht, dass die Grössen A und A' in vorstehender Formel kleine Grössen in Bezug auf $p+m+s$ und $p+m$ sein werden, und eben so dass die Grössen B und

B', wo alle Glieder mit den Produkten QQ', QQ'' multiplicirt sind, wiederum sehr kleine Grössen gegen A und A' sein werden. Zähler und Nenner unserer Gleichung (4) sind also Summen dreier Grössen von 3 Ordnungen; $p + m + s$ und $p + m$ sind von der ersten Ordnung, A und A' von der zweiten Ordnung, endlich B und B' von der dritten Ordnung. Gewöhnlich begnügt man sich bei Bestimmung des specifischen Gewichtes vermittelst des Aräometers Fahrenheit mit den Gliedern erster Ordnung, so dass $A = A' = B = B' = 0$ gesetzt wird; dann erhalten wir die bekannte Gleichung

$$x = \frac{R'}{R''} \cdot \frac{p + m + s}{p + m} \cdot q$$

Es muss nun bestimmt werden, welcher Unsicherheit wir uns unterziehen, wenn wir für unsern Zweck und für unsern Apparat uns mit derselben Annäherung begnügen wollen.

Da es uns zu unserm jetzigen Zweck nicht auf absoluten Werth der Grösse x ankömmt, sondern nur auf Bestimmung des Einflusses der Glieder A, A', B, B', so setzen wir $Q = Q' = Q''$ und $R = R' = R'' = r = r' = r''$ und wir erhalten den kürzern Ausdruck

$$\frac{x}{q} = \frac{(p + m + s) - QR\left(\frac{p + m + s + \omega}{d} + \frac{m + s}{D}\right) + Q^2R^2\left(\frac{m + s + \omega}{Dd}\right)}{(p + m) - QR\left(\frac{p + m + \omega}{d} + \frac{m}{D}\right) + Q^2R^2\left(\frac{m + \omega}{Dd}\right)}$$

Für unsern Apparat ergab sich in russischen Solotnik $p = 21{,}068$, $s = 0{,}618$, $\omega = 0{,}154$, $D = 0{,}993$, $d = 8{,}6$, $m = 1$, $Q = \frac{1}{770}$; setzen wir diese Grössen in unsere Gleichung, so erhalten wir

$$\frac{x}{q} = \frac{22{,}686 - [0{,}005565] + \{0{,}000000350\}}{22{,}068 - [0{,}004667] + \{0{,}000000228\}}$$

Man sieht, dass die Glieder B und B', in den Klammern $\{\}$, ohne allen Einfluss auf das Resultat sind, wenn wir als geforderte Gränze der Genauigkeit bei Bestimmung des spezifischen Gewichtes des Seewassers nach Obigem 0,000025 setzen. Lassen wir also die Glieder B und B' weg, und be-

halten wir nur noch die Glieder der zweiten Ordnung, in den Klammern [ ], bei, so ergiebt sich

$$\frac{x}{q} = 1{,}027970$$

Vernachlässigen wir auch die Glieder zweiter Ordnung A und A' und begnügen uns mit der gewöhnlichen Formel, wo nur die Glieder erster Ordnung beibehalten werden, so erhalten wir

$$\frac{x}{q} = 1{,}028004$$

so dass der Unterschied im Resultat 0,000034 beträgt. Es ist diese Zahl etwas grösser als der nach dem Früheren zulässliche Fehler 0,000025, indessen ist der Unterschied so gering, dass ich glaube, man sei berechtigt auch die Glieder A und A' vernachlässigen zu können, da wohl die Fehler bei Beobachtungen auf dem Schiffe auf mehr als 0,000025 anzuschlagen sind und dann, wenn sie wirklich auch auf dem Resultate haften bleiben, bei dem Zwecke, den wir hier vor Augen haben, nämlich die Vergleichung des Salzgehaltes an verschiedenen Stellen des Oceans, dieser kleine Fehler, der immer auf dieselbe Seite fällt, nämlich das Resultat etwas zu gross giebt, von keiner Bedeutung sein wird. Ich habe mich daher in der Anweisung zur Anstellung derartiger Versuche der einfachen Formel

$$x = q \frac{p + m + s}{p + m} \cdot \frac{R'}{R''}$$

bedient. Ist für die lineare Ausdehnung des Metalls, aus welchem der Apparat besteht, der Coefficient α bestimmt und die Temperatur, auf welche sich R' bezieht, $= t'$, die auf welche sich R'' bezieht, $= t''$, so erhalten wir

$$x = q \frac{1 + 3\alpha t'}{1 + 3\alpha t''} \cdot \frac{p + m + s}{p + m}$$

Da nun q, $p + m$, $1 + 3\alpha t'$, welche sich auf die Abwägung in distillirtem Wasser beziehen, ein für allemal bestimmt werden,

so können wir die Grösse $\frac{q(1+3at')}{p+m}$ durch eine constante Grösse k bezeichnen und erhalten dann

$$x = k \cdot \frac{p+m+s}{1+3at''}$$

Berechnen wir nun eine kleine Tafel, mit dem Argument t'', für die Grösse $\log \frac{k}{1+3at''} = a$, so erhalten wir den Logarithmus für das spezifische Gewicht x nach der Formel

$$\log x = \log (p+m+s) + a$$

(Aus dem *Bull. phys.-math. T. XV. No. 22.*)

$\frac{5}{17}$ September 1856.

Untersuchungen über die Eigenschaften des galvanischen Elementes von F. Petruschefsky.

(Mit einer lithographirten Tafel.)

Zweite Abhandlung.

In der ersten Abhandlung (Mél. phys. et chim. T. I) habe ich die Resultate meiner Untersuchungen über die Veränderlichkeit des Stromes der Elemente Daniell und Wollaston auseinandergelegt; grösserer Klarheit wegen wurden graphische Darstellungen dieser Veränderungen beigefügt. Das Resultat dieser Untersuchungen war, dass im Anfange der Wirkung beider Elemente die Stromstärke einige Zeit zunahm, bis zu einem Maximum, wonach dann immer eine allmählige Abnahme erfolgte. Je grösser der in die Kette eingeführte Widerstand war, desto geringer fand ich die Veränderlichkeit des Stromes, so dass, von einer gewissen Grösse des Widerstandes an, die Stromstärke während einer geräumigen Zeit als constant angesehen werden konnte. Wenn nach Verlauf einiger Stunden nach dem Anfange der Strom unterbrochen wird, so zeigt er nach Wiedervereinigung der Kette anfangs eine grössere Stärke, als vor dem Unterbrechen. Beiläufig war auch eine Methode angeführt die Stromstärke mittelst eines beliebigen ganz einfachen Galvanometers zu bestimmen.

Ich werde nun zuerst die entsprechenden Versuche mit den Elementen von Grove, Bunsen, Eisenlohr u. a. auseinander setzen.

In den Elementen von Grove und Bunsen haben meine Bemühungen die Temperatur in den Flüssigkeiten constant zu erhalten ihren Zweck nicht erreicht; die Temperatur ändert sich zu schnell durch die Wirkung des Stromes; die hierdurch bedingte Unvollkommenheit meiner Versuche ist aber in sofern von geringer Bedeutung, als derselbe Umstand immer bei dem gewöhnlichen Gebrauch dieser Elemente stattfindet.

Zunächst folgt eine Beschreibung einiger Versuche, deren Resultate in der Tabelle graphisch dargestellt sind. Die Axe der Abscissen ist hierbei in gleiche Theile getheilt, von denen jeder die Zeit einer Stunde darstellt; die Ordinaten stellen die relativen Grössen des Stromes dar, so dass ein Theil einen Strom von einer solchen Stärke bezeichnet, dass er im Stande ist 1 Cubikzoll (englisch) Knallgas in einer Minute bei einer Temperatur von 13° R. zu entwickeln. Zur Bezeichnung der electromotorischen Kräfte ist eine willkürliche lineäre Einheit gebraucht.

Fig. 17 stellt die Veränderung des Stromes im Elemente Grove bei einer Initial-Temperatur von 15° R. Das specifische Gewicht der bei diesem, sowie bei den folgenden Versuchen benutzten Salpetersäure war 1,367 bei 13° R.; für die Schwefelsäure wurden 4 Raumtheile Schwefelsäure (sp. Gewicht 1,848) auf 100 Th. Wasser angewendet; nach dem anfänglichen Laden des Elements wurde keine Säure mehr zugegossen. Bei diesem, so wie bei den folgenden Versuchen, waren die Thoncylinder vor dem Laden der Elemente mit verdünnter Säure gut imbibirt worden; die Kette wurde geschlossen nachdem das Element eine Viertelstunde geladen gestanden hatte.

Während der fünf ersten Minuten nahm die Stromstärke beständig zu; in dem darauf folgenden Versuche (Fig. 18) sehen wir eine beständige Abnahme der Stromstärke von Anfang an, obwohl die Temperatur während der ersten zehn Minuten fortwährend zunahm. Dieser Versuch wurde mit demselben Elemente gemacht, nachdem das Zink gereinigt, der Thoncylinder von neuem imbibirt und frische Flüssigkeiten in das Element gegossen waren.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate beider Versuche zusammengestellt, wobei auch die jedesmalige Temperatur angegeben ist.

Fig. 17.

Zeit.	Stromstärke.	Temperatur nach Reaumur.
0 St. 0 Min.	1,00	+ 16°
5 »	1,05	20
10 »	0,77	20,5
15 »	0,63	20
40 »	0,39	21
1 » 15 »	0,26	19
2 » 0 »	0,21	21
2 » 30 »	0,15	18
3 » 0 »	0,14	18,5
4 » 30 »	0,12	19
5 » 30 »	0,10	18
6 » 0 »	0,08	17
7 » 15 »	0,07	16

Obgleich bei dem Versuche Fig. 18 die anfängliche Stromstärke grösser als bei dem vorhergehenden war, ist sie doch auch hier, der besseren Uebersicht wegen, als Einheit angenommen.

Zeit.	Stromstärke.	Temperatur nach Reaumur.
0 St. 0 Min.	1,00	+ 15°
5 »	0,86	18,5
10 »	0,66	19
25 »	0,35	15
		u. s. w.

In beiden Versuchen wurden Elemente gleicher Grösse angewendet, deren Dimensionen folgende waren: die Länge der Zinkplatte betrug 2,75 Zoll, die Breite 1 Z., die Dicke 0,6 Z.; die Länge des Platinblechs in dem äusseren Gefässe war 5,5 Z., die Breite 1,5 Z.; der innere Thoncylinder hatte einen Diameter von 1,7 Z, der äussere einen von 2,2 Z.

Bisweilen kam es vor, dass der Strom anfangs abnahm, nach einiger Zeit aber schnell zuzunehmen anfing, wie z. B.

an Fig. 19 zu sehen ist. Die Dimensionen dieses Elementes waren etwas kleiner als bei dem Elemente, das der Fig. 21 entspricht. Bei allen drei vorigen Versuchen bestand der äussere, die Electroden des Elements vereinigende, Leiter nur aus dem ziemlich dicken und kurzen Draht meines einfachen Galvanometers. Fig. 20 zeigt die Veränderung der Stromstärke in einem Grove'schen Elemente von derselben Grösse wie bei den beiden ersten Versuchen, wo aber ein Widerstand eingeschaltet war, der 12 mal den inneren Widerstand des Elements übertraf. Ich führe absichtlich nur den relativen Widerstand an, weil die Stromveränderung von diesem und nicht von dem absoluten Widerstand abhängt.

Die sehr schnelle Abnahme der Stromintensität in Fig. 17 und 18 hing von der geringen Menge der Flüssigkeiten ab, die die Elemente fassten.

Folgender Versuch (Fig. 21) zeigt die Veränderung des Stromes in einem Elemente von viel grösseren Dimensionen. Das Platinblech in dem äusseren Gefässe hatte eine Höhe von 4,3 Zoll (wovon 4 Z. unter der Flüssigkeit) und eine Länge von 9,4 Z., die Zinkplatte 6 Z. Länge (4 Z. unter der Flüssigkeit) 2 Z. Breite und 0,62 Z. Dicke. Der Durchmesser des äusseren Thoncylinders war 4 Z., des inneren 2,5 Z.

Die Bunsen'sche Elemente geben ähnliche Resultate.

Da eine Temperatur-Erhöhung den Strom verstärkt, so könnte man veranlasst sein zu glauben, die anfängliche Zunahme des Stromes in den Elementen von Bunsen und Grove sei von der Erwärmung der Flüssigkeiten hervorgebracht worden; als ich aber für dasselbe Element Flüssigkeiten von verschiedenen Temperaturen gebrauchte, erhielt ich immer Resultate wie folgendes:

Temperatur nach Reaum.	Stromstärke.
30	1
29	1,2
	u. s. w.

Obgleich hier die Temperatur von Anfang an abnimmt, so nimmt doch die Stromstärke zu; man muss sich folglich nach einer anderen Ursache der Zunahme des Stromes umsehen.

Bei diesen Elementen habe ich wegen der Schwierigkeit den Einfluss der Erkaltung auf die Stromstärke von anderen Einflüssen zu scheiden, keine Versuche über die Veränderungen der Stromstärke gemacht, welche durch Unterbrechungen des Stromes hervorgerufen werden

Die Daniell'schen Elemente, die zu den bisherigen Versuchen gedient hatten, waren alle mit Schwefelsäure geladen; ich habe nun auch einige Versuche gemacht mit eben solchen Elementen, wo die Schwefelsäure durch eine gesättigte Lösung von Kochsalz ersetzt war.

Fig. 22 zeigt die Veränderung des Stromes in einem solchen Elemente; die Linien sind denen ähnlich die den entsprechenden Elementen mit Schwefelsäure zukommen.

Fig. 23 zeigt die Veränderungen des Stromes in einem Daniell'schen Elemente gleichfalls mit Kochsalzlösung geladen; das zersetzte Kupfervitriol wurde beständig ersetzt, eben sowie die Kochsalzlösung beinahe in constanter Höhe erhalten wurde (s. Ende dieser zweiten Abhandlung).

Ich halte es nicht für überflüssig beizufügen, dass ich auch die Eisenlohr'schen Elemente, die sich von den Daniell'schen dadurch unterscheiden, dass in ihnen die verdünnte Schwefelsäure durch Weinsteinlösung ersetzt ist, untersucht habe. Diese Elemente wirkten während 24 Stunden ohne bedeutende Veränderung der Stromstärke. Der Strom ist aber überhaupt nicht stark; doch habe ich gefunden, dass diese Elemente für schwache Ströme den Daniell'schen vorzuziehen sind, selbst wenn in letzteren der Strom durch einen vermehrten Widerstand auf dieselbe Grösse reducirt worden ist.

Die Thatsachen, die bisher in den beiden Abtheilungen dieser Abhandlung auseinander gelegt worden sind, beweisen klar, dass die Daniell'schen und sogar oft auch die Wollaston'schen Elemente einen constanteren Strom geben als die Elemente von Grove und Bunsen und dass überhaupt keines der oben angeführten Elemente einen einigermaassen constanten Strom giebt, wenn nicht ein bedeutender Widerstand in die Kette eingeführt ist; hiervon sind Elemente, welche, wie das Eisenlohr'sche, selbst aus schlechten Lei-

tern bestehen und dem zufolge wohl einen constanten, aber zugleich schwachen Strom geben, ausgenommen.

Bevor ich die Mittel angebe constante Ströme von bedeutender Stärke zu erhalten, will ich versuchen die Ursachen ihrer Veränderlichkeit zu erklären.

Aus dem bekannten Ausdruck, den man nach dem Ohm'schen Gesetze für die Stromstärke hat, folgt, dass die Vergrösserung der Stromstärke sowohl durch die Zunahme der electromotorischen Kraft als auch durch die Verringerung des Widerstandes, oder durch beide Ursachen gleichzeitig, bedingt sein kann; die entgegengesetzten Veränderungen bedingen eine Verringerung der Stromstärke.

Die relative Grösse der electromotorischen Kräfte sowohl als der Widerstände wird nach den bekannten Methoden aus den Ablesungen am Galvanometer, der mit einem Agometer gleichzeitig in Anwendung gebracht wird, berechnet. Allein es ist leicht einzusehen, dass die Anwendung dieser Methode für das von mir zu erlangende Ziel nicht hinreichende Genauigkeit darbiete. In der That, da besonders im Anfange der Wirkung der Elemente die Aenderungen der Stromstärke sehr schnell stattfinden, und da nach der angeführten Methode die Widerstände und electromotorischen Kräfte aus vielen verschiedenen Beobachtungen, die einigen Zeitaufwand fordern, berechnet werden, so ist es unmöglich auf diese Weise die gesuchten Grössen mit hinreichender Genauigkeit für einen bestimmten Zeitmoment zu finden. Bis jetzt ist, so viel ich weiss, keine Methode bekannt, den Widerstand schnell für einen gegebenen Fall zu bestimmen. Um die electromotorische Kraft in einem gegebenen Momente nach der Fechner'schen Methode zu bestimmen, führte ich in die Kette, die vorher aus dem zu untersuchenden Elemente und einem einfachen Galvanometer bestand, zugleich ein empfindliches Galvanometer und einen sehr grossen Widerstand ein, der um einige tausend Mal den inneren Widerstand des Elementes übertraf.

In diesem Fall werden die auf die Stromstärke reducirten Ablesungen des Galvanometers den electromotorischen Kräften proportional sein. Wenn man nun für eine, wie früher

erklärt worden ist, bestimmte Stromstärke F, nach der eben angedeuteten Methode die zugehörige electromotorische Kraft E bestimmt hat, so wird der Widerstand L nach der Ohm'schen Formel berechnet. Alle diese Grössen werden aber durch Zahlen ausgedrückt, bei denen nur die relative Grösse von Wichtigkeit ist, und sind nicht auf die für jede Grösse gebräuchliche Einheiten zurückgeführt. Die Genauigkeit dieser Methode wird durch folgende Rechnung dargelegt. Bezeichnen wir mit F die Stromstärke irgend eines Elementes bei dem der gewöhnliche Widerstand l zur Bestimmung der electromotorischen Kraft absichtlich durch den eingeführten sehr grossen Widerstand nl vermehrt ist; bezeichnen wir ferner für ein anderes Element den Strom mit F_1 und den gewöhnlichen Widerstand mit ml, während der neueingeführte Widerstand auch hier derselbe nl bleibt, so haben wir, wenn wir durch k und k' die zu vergleichenden electromotorischen Kräfte der beiden Elemente bezeichnen, folgende Relationen:

$$F = \frac{k}{l + nl} \qquad F_1 = \frac{k'}{ml + nl}$$

woraus

$$\frac{F}{F_1} = \frac{k}{k'} \cdot \frac{ml + nl}{l + nl} = \frac{k}{k'} \cdot \frac{m + n}{1 + n}$$

und

$$\frac{k}{k'} = \frac{F}{F_1} \cdot \frac{n + 1}{n + m}$$

Bei meinen Versuchen ist $n = 5000$ und grösser gewesen, m ist nur in seltenen Fällen bis 50 gestiegen, so dass der Werth des Bruches $\frac{n+1}{n+m}$ in dem am wenigsten vortheilhaften Falle $\frac{5001}{5050} = 0{,}9903\ldots$ beträgt, d. h. dass in diesem Falle das Verhältniss der electromotorischen Kräfte 0,99 mal das Verhältniss der auf Stromstärken reducirten Angaben des Galvanometer's betrug; in gewöhnlichen Fällen aber war die Genauigkeit dieser Methode viel grösser.

Aus einer grossen Zahl Versuche habe ich für das Daniell'sche Element gefunden:

dass im Anfange der Wirkung die electromotorische Kraft sich beinahe gar nicht ändert; nach einiger Zeit (nach einer Stunde etwa) fängt sie an abzunehmen in einem weit geringerem Verhältniss jedoch als die Stromstärke.

Hieraus folgt, dass die anfängliche Verstärkung des Stromes von einer Abnahme des Leitungswiderstandes abhängt, und dass überhaupt die Veränderlichkeit des Leitungswiderstandes die Hauptursache der Veränderungen der Stromstärke ist.

Hierdurch wird ganz einfach das oben angeführte Factum erklärt, dass der Strom eines Elementes um so constanter ist, je grösser der in die Kette eingeführte Widerstand.

Als Beispiel füge ich in Fig. 24 eine graphische Darstellung der Aenderung der Stromstärke, der beobachteten electromotorischen Kraft, und des aus dem veränderlichen Widerstande des Elementes und dem constanten des Galvanometers berechneten Widerstandes, bei.

Dieser constante Widerstand kann abgezogen werden und dann zeigen die Reste der Ordinaten eine noch grössere Veränderung des innern Widerstandes in Bezug auf den anfänglichen.

Indess, obschon die Linie der Widerstandsänderung aus Beobachtungen am Agometer nicht mit gehöriger Genauigkeit construirt werden kann, habe ich doch diese Art Beobachtungen nicht vernachlässigt um die Veränderungen des Widerstandes des Elements unmittelbar zu erhalten. Fig. 25 enthält die Resultate der Beobachtungen über die Veränderung des Widerstandes des Daniell'schen Elementes.

Im ersten Theile meiner Untersuchungen sprach ich über die Zunahme der Kraft des Stromes nach der Schliessung eines Elementes, dessen Strom für einige Zeit unterbrochen gewesen war; *diese Erscheinung hängt von der Zunahme der electromotorischen Kraft ab.*

Als Ergänzug zu diesen Versuchen füge ich noch hinzu, dass, wenn der Strom sehr schwach ist und zwar um einige tausend Mal schwächer als im Elemente selbst ohne absichtliche Einführung eines grossen Widerstandes, dass dann die

hierbei sich ergebenden unbedeutenden Veränderungen nur der Veränderung der electromotorischen Kraft zuzuschreiben sind, der Widerstand aber sich nach Verlauf vieler Stunden nur sehr unbedeutend ändert.

Was die Veränderungen sowohl der Stromstärke als auch des Widerstandes und der electromotorischen Kraft im Daniell'schen Elemente anbetrifft, so kann man im Allgemeinen Folgendes sagen:

Im Anfange der Wirkung des Elementes ändert sich die electromotorische Kraft nur wenig, nimmt jedoch allmählig ab; der Widerstand nimmt anfangs auch ab, aber in einem viel grösseren Verhältnisse, — daraus entsteht eine anfängliche Zunahme der Stromstärke. Nach einem gewissen Zeitraume (der aber um so länger ausfällt je grösser der Widerstand des eingeführten Körpers ist) hört der innere Widerstand auf abzunehmen und fängt an zuzunehmen, die electromotorische Kraft aber fährt fort abzunehmen; diese zwei Ursachen bedingen eine Abnahme in der Stromstärke, die bis zum Ende dauert. · Wird nach geraumer Zeit der Strom unterbrochen, so ist nach abermaliger Schliessung der Kette die electromotorische Kraft grösser als sie vor der Unterbrechung war.

Diese Resultate bleiben dieselben sowohl für ein Daniell'sches Element mit einer Lösung von Kupfervitriol als auch für ein solches mit einer Lösung von Kochsalz.

Diese Variationen, sowohl der electromotorischen Kraft als auch des Widerstandes, können sehr vermindert werden, wenn das Element durch beständigen Zusatz von Kupfervitriol gesättigt und zum Zink immer neue Schwefelsäure zugegossen wird.

Die grösste Abnahme der electromotorischen Kraft, welche ich beim Daniell'schen Elemente beobachtete, so lange das Kupfervitriol seine Farbe noch nicht verloren hatte, war $^1/_{11}$; nach Verlust der Farbe (wenn das Kupfervitriol des Elementes nicht mehr gesättigt ist) wird aber die Abnahme noch viel grösser und dann wirkt dieses Element wie das Wollaston'sche.

Ich habe früher bemerkt, dass bei Versuchen mit dem Grove'schen Elemente es mir nicht möglich war, die Flüssigkeiten bei constanter Temperatur zu erhalten; aus diesem Grunde musste ich, ehe ich die Untersuchungen über die Aenderungen der electromotorischen Kraft u. s. w. schreiten konnte, die Abhängigkeit der electromotorischen Kraft von der Temperatur ermitteln. Zu diesem Zwecke stellte ich Versuche mit den Elementen von Grove und Daniell, von + 3° bis zu 70° R. an und fand, dass *die electromotorische Kraft eines Elementes zwischen diesen Gränzen sich nicht ändert.* Was den Widerstand der Flüssigkeiten anbetrifft, so ist es bekannt, dass bei erhöhter Temperatur er sich vermindert, und dieses erklärt die bedeutende Zunahme der Stromstärke, welche man bemerkt, wenn ein Element, welches auf einen Körper von geringem Widerstande wirkt, sich erwärmt.

Die Untersuchungen mit dem Grove'schen Elemente führten mich zu folgenden Resultaten:

Die electromotorische Kraft fängt einige Minuten nach der Schliessung der Kette an abzunehmen und diese Abnahme ist hier bedeutender als beim Daniell'schen Element; als Beispiel verweise ich auf Fig. 26, aus welcher die Aenderungen der electromotorischen Kraft und des Widerstandes zu ersehen sind. (Beobachtet mit dem Agometer).

Fig. 27 zeigt die Aenderung der electromotorischen Kraft im Groves'schen Elemente.

Auf Fig. 28 sieht man die Aenderungen der Stromstärke, der electromotorischen Kraft und des Widerstandes desselben Elementes.

Die Grove'schen Elemente zeigen überhaupt Folgendes:

Die electromotorische Kraft nimmt anfangs ab, sowie auch der Widerstand, letzterer jedoch in einem grösseren Verhältnisse, — daraus folgt eine Zunahme der Stromstärke; nachher fängt die electromotorische Kraft, wenn auch um ein geringes (etwa $^1/_{100}$) an zuzunehmen, der Widerstand nimmt auch zu, aber wieder in einem viel grösseren Verhältniss, — daraus folgt eine Abnahme der Stromstärke; endlich nimmt die electromotorische Kraft wieder ab, der Widerstand fährt

aber fort zuzunehmen, — daraus folgt dass die Stromstärke allmählig immer schwächer und schwächer wird.

Zu bemerken ist, dass im Allgemeinen, bei Versuchen mit Grove'schen Elementen, viel öfter eine Abweichung von diesen Regeln statt findet, als man es bei Daniell'schen in Bezug auf die für dieses Element früher gegebenen Regeln findet.

Für das Bunsen'sche Element finden ähnliche Gesetze statt, wie für das Grove'sche, nur dass *die electromotorische Kraft, statt zuzunehmen, eine längere Zeit constant bleibt und dann erst abnimmt.*

Beim Gebrauch der Wollaston'schen Elemente erleidet die electromotorische Kraft oft ganz bedeutende Aenderungen, ehe noch der Widerstand Zeit hat sich im geringsten zu ändern. So zum Beispiel ergab es sich bei einem Versuch, dass die electromotorische Kraft im Verlauf von 20 Minuten sich um $^1/_5$ änderte, während der Widerstand sich nicht um $^1/_{100}$ geändert haben konnte, da ein sehr grosser Widerstand eingeschaltet worden war, welcher die Stromstärke etwa um tausend Mal vermindert.

Fig. 29 stellt die grossen Unregelmässigkeiten in der Stromstärke eines Wollaston'schen Elements dar.

Aus eben derselben Figur ersieht man, dass die Linie der Aenderungen der electromotorischen Kraft eben so viele Convexitäten hat als die Linie des Stromes.

Da das Wollaston'sche Element nur bisweilen einen constanten Strom giebt, so ist es weniger als die übrigen für den Gebrauch geeignet, und ich habe deswegen über die betreffenden Veränderungen seiner electromotorischen Kraft und seines Widerstandes keine grosse Zahl von Versuchen gemacht. Uebrigens kann die oben für das Daniell'sche Element gegebene Erklärung auch hier Anwendung finden. Ich werde nun speciell erörtern wovon die Aenderung der electromotorischen Kraft und des Widerstandes, jede für sich, abhängt.

Wenn wir mit der electromotorischen Kraft oder mit dem Zähler der Ohm'schen Formel anfangen, so sehen wir, dass sie in jedem beliebigen Elemente, von der Aenderung der chemischen Constitution der Flüssigkeiten abhängig, variirt,

und dass ausserdem noch die Oberfläche der Metalle einer Veränderung unterworfen ist, die eine Verringerung der electromotorischen Kraft zur Folge hat. Diese Einflüsse sind besonders merklich nach einer längeren Wirkung des Elementes: die Kupfervitriollösung im Daniell'schen Elemente ist erschöpft und farblos geworden, auf dem Kupfer hat sich Zink abgesetzt; durch Einführung einer neuen Kupferplatte wird dann die electromotorische Kraft bedeutend erhöht.

Die Grösse der electromotorischen Kräfte müsste eigentlich dieselbe sein für alle Exemplare von Elementen derselben Art; dies ist aber in der Wirklichkeit streng genommen nicht der Fall, weil es unmöglich ist sich Metallplatten und Flüssigkeiten zu verschaffen, die einander identisch wären. Diese Verschiedenheit trat auch in den von mir für die electromotorische Kraft verschiedener Elemente derselben Art gefundenen Zahlen hervor, wie sehr ich mich auch bemüht habe gleiche Metalle und Flüssigkeiten zu bekommen. Zum Vergleich der Elemente verschiedener Art unter einander, habe ich für jede Art nicht die Mittelwerthe der verschiedenen Zahlen genommen, sondern ihre grössten Werthe, indem ich auf die Zuverlässigkeit jeder einzelnen Bestimmung der electromotorischen Kräfte nach der im Anfange dieser Abhandlung auseinandergesetzten Methode mich verlassen zu können glaubte.

Die folgende Tabelle enthält die Resultate dieser Vergleiche:

	electrom. Kraft.
Das Element von Grove mit amalgamirtem Zink	1,78
" " " Bunsen.....	1,69
" " " Eisenlohr	1,05
" " " Daniell (SO_3HO)	1,00
" " " Daniell (NaCl)	1,05
" " " Daniell (NaCl)	1,01
" " " Daniell (SO_3HO)	0,93
" " aus Gusseisen und Zink amalgamirt.	1,72
" " von Wollaston, Zink amalgamirt	0,93
" " " Eisenlohr, Zink unamalgam.	0,99

Die Bestimmung der Aenderung der Widerstände ist complicirter; diese Aenderung hängt erstens von dem Sinken der Flüssigkeiten in dem einen Gefässe und dem Steigen in dem anderen, zweitens von der Aenderung der chemischen Zusammensetzung der Flüssigkeiten und drittens von der Aenderung des Widerstandes des Thongefässes ab.

Was die erste Ursache betrifft, so ist es an sich klar, dass der Widerstand von den Niveau-Veränderungen der Flüssigkeiten nothwendig abhängen muss, weil sich dadurch die Flächengrösse der eingesenkten Theile der Metalle ändert. Es ist leicht zu zeigen, dass hierbei die Widerstandsänderung eben so gross ist, als ob in beiden Gefässen die Flüssigkeit sich bis zu einem Niveau vermindert hätte, welches dem der niedrigeren Flüssigkeit gleichkommt; denn aus unmittelbaren Versuchen geht hervor, dass, wenn ein Element so geladen ist, dass die Flüssigkeiten beider Gefässe gleiches Niveau haben, das Zugiessen zur Flüssigkeit in eines der Gefässe die Stromstärke dann nicht ändert.

Es ist auch leicht einzusehen, dass die Aenderung in der chemischen Zusammensetzung und in dem Sättigungsgrade der Lösungen, mit ihrer Leitungsfähigkeit in engem Zusammenhange steht.

Die Aenderung des Widerstandes des Thongefässes hängt (wahrscheinlich) von einer Verstopfung seiner Poren durch fremde Theilchen, die sich mit den Flüssigkeiten aus dem einen Gefäss in das andere bewegen, ab.

Um die Variation der Stromstärke zu vermindern, muss man erstens darauf bedacht sein, den Einfluss der Niveau-Veränderungen aufzuheben. Dieses kann erreicht werden, wenn man die Flüssigkeit, deren Niveau durch den Einfluss des Stromes sich senkt, durch eine Vorrichtung auf constantem Niveau hält; dann wird das höhere Niveau der anderen Flüssigkeit von keinem Einflusse sein.

In welchem Grade dieses Mittel die Beständigkeit des Stromes fördert, ist aus Fig. 8, Abhandlung I, ersichtlich. Bei diesem Versuche ist das Niveau der Säure durch beständiges Zugiessen constant gehalten.

In dem Maasse als die Kupfervitriollösung im Daniell'-

schen Elemente geschwächt wird, vergrössert sich ihr Widerstand, so dass die beständige Sättigung dieser Lösung zugleich mit dem vorigen Mittel zur Beständigkeit des Stromes beiträgt; die Erfahrung zeigt aber, dass auch in diesem Falle der Strom noch bei weitem nicht constant ist.

Hieraus kann man schliessen, dass die Hauptänderung des Widerstandes weder von den Niveau-Veränderungen der Flüssigkeiten, noch von der Schwächung der Kupfervitriollösung, sondern von anderen Ursachen abhängt. Diese Ursachen liegen in der Säure und in den Wänden des Thongefässes selbst; da die zweite Ursache nur schwach wirkt, bleibt noch die erste, das heisst die Wirkung der Säure, zu betrachten.

Der folgende Versuch beweist, dass die Hauptänderung des Widerstandes wirklich in dem Gefässe ihren Grund hat, wo die Säure sich befindet. Ein Daniell'sches Element hatte 24 Stunden wie gewöhnlich gewirkt, d. h. der Strom hatte einige Zeit bis zu einer gewissen Grösse zugenommen, und sich dann beständig vermindert; nach Verlauf von 24 Stunden wurde das Gefäss mit der gebildeten Zinklösung gegen ein neues mit frischer Säure vertauscht. Es möge die Anfangsstärke des Stromes bei diesem Elemente 1 sein, so war nach Verlauf einer halben Stunde die Maximumstärke = 1,22; nach 24 Stunden war der Strom = 0,15; nachdem das gebrauchte Säuregefäss gegen ein frisches vertauscht worden war, fand sich die Stromstärke = 0,8; hierauf fand die im Elemente gewöhnliche Zunahme des Stromes bis zu einem Maximum von 0,9 statt.

Es ist klar, dass diese Veränderungen von dem Säuregefässe abhängen. In Folge der chemischen Wirkung des Stromes wird das Zink gelöst und Zinkvitriol gebildet. Da es aus den bis jetzt bekannten Tafeln für die Leitungsfähigkeit der Flüssigkeiten nicht zu ersehen ist, welche Flüssigkeit besser leitet, die durch Wasser verdünnte Schwefelsäure, dieselbe Quantität Wasser mit einer equivalenten Menge Zinkvitriol, oder endlich ein Gemisch von beiden, so können wir uns über die Widerstandsänderungen, die in dem Säuregefässe vorgehen, noch nicht vollkommene Rechenschaft geben

Es scheint jedoch, dass die Erklärung dieser Phänomene

schon durch die Resultate der Versuche von Edm. Becquerel über den Widerstand der Flüssigkeiten angedeutet wird. Becquerel unterscheidet unter den Flüssigkeiten zwei Gattungen: in der ersten nimmt die Leitungsfähigkeit mit dem Sättigungsgrade zu; in der zweiten ist dieses nur bis zu einem gewissen Sättigungsgrade der Fall, von da an nimmt aber die Leitungsfähigkeit mit einer vollständigeren Sättigung ab. Zu der zweiten Gattung gehört auch die Lösung von Zinkvitriol.

Oben habe ich schon angeführt, dass im Daniell'schen Element der Widerstand sich anfangs vermindert; dieses hängt wahrscheinlich von der Zunahme der Leitungsfähigkeit in Folge der Bildung von Zinkvitriol ab. Diese Abnahme des Widerstandes fährt bis zu einem gewissen Grade fort, indem mehr und mehr Zinkvitriol aufgelöst wird; von da an beginnt der Widerstand zuzunehmen, und hierin liegt die Hauptursache der ferneren Stromabnahme. Nach Verlauf vieler Stunden seit dem Anfange treten auch andere Ursachen hervor, wie z. B. der Uebergang von Kupfervitriol in das Säuregefäss*). Hieraus folgt:

dass die chemische Wirkung des Stromes die Hauptursache seiner Unbeständigkeit ist; diese Wirkung, indem sie die Zusammensetzung der Flüssigkeiten ändert, äussert eben dadurch einen Einfluss gleichzeitig sowohl auf den Widerstand, als auf die electromotorische Kraft des Elementes.

Da die chemische Wirkung nothwendig mit der Existenz des Stromes verbunden ist, so folgt hieraus, dass die Einrichtung eines Elementes mit constanter Wirkung mit grossen Schwierigkeiten verbunden ist. Indem man übrigens den jetzt gebräuchlichen Elementen schickliche Dimensionen giebt, kann man ihre Wirkung ziemlich gleichmässig machen. Ich halte es nicht für überflüssig zum Schlusse dieser Abhandlung etwas Näheres über solche Elemente mitzutheilen.

*) Im Daniell'schen Element mit Kochsalzlösung anstatt Säure, gehen ähnliche Veränderungen vor, woraus man schliessen kann, dass das sich bildende Chlorzink mit dem Zinkvitriol gleiche Eigenschaften hat, und dass folglich auch dieses Salz wahrscheinlich zu der zweiten Gattung der Flüssigkeiten nach Becquerel gehört.

In jedem jetzt gebräuchlichen Elemente (von Grove, Bunsen, Daniell) wollen wir in das äussere Gefäss das in der Form eines hohlen Cylinders gebogene Zink versetzen. Dieser Cylinder steht auf einem kreuzförmigen Holzstücke, das auf dem Boden des äusseren Gefässes liegt; der übrige Raum zwischen dem unteren Rand des Zinkes und dem Boden des Gefässes ist für das Zinkvitriol bestimmt, welches während der Stromwirkung gebildet, in Folge seiner Schwere zum Boden sinkt. Die Höhe dieses Gefässes ist 8 Zoll, der innere Diameter 5 Z., die Höhe des Zinkcylinders 5,5 Z., sein Diameter 4 Z. Der innere Thoncylinder ist für das Platin, die Kohle oder das Kupfer bestimmt; im Daniell'schen Element kann man das Kupferblech in Form eines *S* biegen, wie gewöhnlich das Platin im Grove'schen Elemente. Am oberen Theil des Kupferbleches ist ein durchlöcherter Kupferkreis befestigt, auf welchen Kupfervitriol-Krystalle geschüttet werden. Dieser Thoncylinder steht mit dem Zinkcylinder auf einem und demselben Holzkreuz, hat eine Höhe von 9 Z. und einen inneren Diameter von ungefähr 3 Z. Für die Elemente von Grove und Bunsen braucht man keinen so hohen Cylinder.

Die folgende Tabelle zeigt die Veränderungen des Stromes, der von einem solchen Elemente nur durch ein Galvanometer von geringem Widerstand geleitet wurde. In das Zinkgefäss war so viel Kochsalzlösung gegossen, dass das Zink ganz in die Flüssigkeit tauchte. (Fig. 23).

Zeit.	Strom.
0 St.	1
1 »	2
2 »	2,1
3 »	2,1
4 »	2,16
5 »	2,16
6 »	2,1
7 »	2,06
8 »	2,05
9 »	1,95
10 »	1,9
11 »	1,5 u. s. w.

(Aus dem *Bull. phys.-mathém. T. XV.* No. 22.)

$\frac{1}{13}$ Mai 1857.

Noch ein Wort über den *Neft-deghil* in Bezug auf S. 269 der No. 17 des XV. Bandes vom *Bulletin de la Classe physico-mathématique.*

Von K. v. BAER.

In der oben bezeichneten Stelle findet sich eine Art Reclamation des Hrn. W. Staatsr. Eichwald gegen eine Aeusserung von mir. Nur weil von einigen Lesern diese Reclamation als eine Widerlegung in der Sache betrachtet werden könnte, scheint es mir passend, noch ein Wort darüber zu sagen.

Ich hatte in den Kaspischen Studien No. VI. gesagt, ich begriffe nicht wie ein Naturforscher (Herr Eichwald) den *Nepht-deghil* die beste feinste Naphtha nennen könne — und erfahre nun, dass hier ein Druckfehler sich eingeschlichen habe, und »reinste feste Naphtha« hat gesagt werden sollen. Ich hatte den Druckfehler nicht errathen, sehe aber nicht ein, was in der Sache geändert wird. Mir schien der *Neft-deghil* die Beimischung, der Schmutz der Naphtha, also nicht selbst Nahptha. Die Erläuterung des Wortes stammt auch nicht von mir. Ich befragte um die Bedeutung desselben den am Gymnasium zu Astrachan angestellten Lehrer der Tatarischen Sprache, einen gebornen Tataren, der nicht nur in den Gegenden des Naphtha-Gebrauches geboren ist, sondern fortwährend in ihnen lebt. Er liess das fragliche Wort in drei verschiedenen Dialecten der Türkischen Sprache niederschreiben, und erklärte die beiden letzten Sylben bedeuteten eine Negation. Ich übersetzte also die Türkische Benennung,

indem ich, um möglichst genau das Wort nachzubilden, auch im Deutschen die Negation folgen liess, in Naphtha-los. Hr. Staatsr. Eichwald sagt jetzt, dass man »durchaus nicht« so übersetzen könne. Nun, so übersetze man: *Nicht-Naphtha*, nach der Schreibart meines Türkischen Gewährsmannes. Das Wort soll aber nach Autorität von Mirza Kazem-Beg *Neftdä-ghil* geschrieben werden und »wörtlich *in der Naphtha Koth oder Lehm*« heissen. Beide Les- und Uebersetzungs-Arten bestätigen aber, dass meine Ansicht durchaus die des Volkes ist. Dass »*Naptha-Koth*« nicht für Naphtha gehalten wird, scheint in die Augen springend, und dass ein Stoff, welcher *Nicht*-Naphtha heisst, auch wohl nicht Naphtha *ist*, wird man auch wohl zu glauben geneigt sein.

Uebrigens wird ja nur eine chemische Untersuchung nachweisen können, in welcher Beziehung diese Substanz zur Naphtha steht. Ich würde auch diese kurze Aeusserung für überflüssig gehalten haben, wenn es nicht zweckmässig erschienen wäre nachzuweisen, dass die Berichtigung die sprechendste Bestätigung meiner Ansicht ist.

(Aus dem *Bull. phys.-math. T. XVI.*)

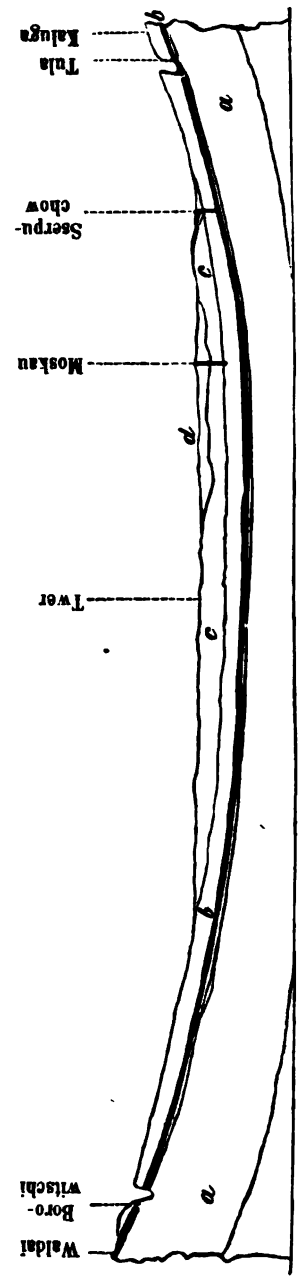
$\frac{12}{24}$ December 1856.

Ueber die Bohrarbeiten auf Steinkohle bei Moskau und Sserpuchow. Von G. von Helmersen.

Vor vier Jahren, im November 1852, hatte ich die Ehre der Akademie eine Notiz vorzulegen über das von Hrn. Vogt in der Nähe von Moskau, zur Auffindung von Steinkohlen angelegte Bohrloch; sie ist in dem *Bulletin* der Akademie und in dem 1sten Bande der *Mélanges physiques et chimiques* abgedruckt. In dieser Notiz wurde die Schichtenfolge mitgetheilt, die das Bohrloch vom Beginn der Arbeit (15. Nov. 1850) bis zum Anfange des Jahres 1852, wo es 434 Fuss englisch tief war, aufgeschlossen hatte, und ich erlaubte mir damals zu bemerken, dass diese Schichtenfolge wirklich dieselbe sei, die ich vor dem Beginne der Arbeit, als ich darum befragt wurde, vorausgesagt hatte. Seit jener Zeit ist nun das Moskauer Bohrloch bis zu der Tiefe von 490 Fuss englisch gebracht, das heisst um 56 Fuss vertieft worden, und steht dessen unteres Ende in einem Kalksteine (Bergkalk), der mit Schieferthon wechselt und Hornstein enthält. Verschiedene Umstände haben den Fortgang der Arbeit in den letzten Jahren aufgehalten; sie stand sogar seit dem 30. April 1855 ganz stille, wird aber mit dem nächsten Jahre wieder beginnen und zwar mit einem viel vollkommneren Bohrapparate als bisher. Hr. Vogt hat nämlich einen solchen im Herbste des laufenden Jahres aus Deutschland herbeigebracht, nachdem er die Mittel dazu von dem Hrn. Finanzminister Geheimerath Brock erhalten. Da der neue Apparat einen bedeutend grös-

seren Durchmesser hat als der bisher bei Moskau angewendete, so wird Hr. Vogts, statt mittelst desselben das alte Bohrloch nachzubohren, was immer eine missliche, undankbare Arbeit ist, — ein neues anlegen. Der neue Bohrplatz soll zwar in der Nähe des alten, aber an einer Stelle gewählt werden, wo der Moskauer Kohlenkalk weder von Kreide noch Juraschichten bedeckt ist, und wo man also die Bohrarbeit unmittelbar im Kohlenkalk (Bergkalk) beginnen kann, wodurch dann Arbeit und Kosten erspart werden. Die Wahl des frühern Bohrplatzes, an der Poklonnaja-Gora, war eben dadurch eine ungünstige, dass man sich genöthigt sah, ein mächtiges Diluvium und Juraschichten, zusammen im Betrage von circa 77 Fuss englisch, zu durchsinken, bevor man den obern, weissen Kalkstein erreichte.

Da der neue Bohrapparat dem Bruche weit weniger ausgesetzt ist, als der frühere; da man mit ihm schneller, sicherer und daher wohlfeiler bohren kann als mit dem bisherigen, da endlich der neue Bohrplatz in einem tiefern (geognostischen) Horizonte und folglich der untern, kohlenführenden Abtheilung des Bergkalks näher liegt als der Platz, an welchem Hr. Vogts bisher bohrte, so sehen wir schon aus diesen Gründen einem besseren Fortgange der Sache entgegen. Und was nun die Hoffnung anbelangt, unter dem Boden Moskau's Steinkohlen aufzufinden, so ist dieselbe dadurch vermehrt worden, dass man in der Nähe von der Stadt Sserpuchow, 90 Werst südlich von Moskau, mit einem 325 Fuss tiefen Bohrloche zwei Kohlenflötze schon wirklich aufgeschlossen hat. Um die Bedeutung dieser Thatsache für die Versuchsarbeit bei Moskau deutlich zu machen, erlaube ich mir folgende Erörterung mit Hinweisung auf das beigelegte ideale Profil.



a) Devonisch. *b*) Unterer Bergkalk. *c*) Oberer, kohlenloser Bergkalk. *d*) Jura und Kreide. | Bohrlöcher.

In den Gouvernements Nowgorod, Twer, Smolensk, Moskau, Tula und Kaluga sind die Schichten der Steinkohlenperiode in einem grossen Becken abgelagert, dessen nordsüdlichen Durchschnitt das Profil darstellt. Der Nord- und Südrand dieses Beckens ist bedeutend höher als seine Mitte. So z. B. liegt Moskau noch nicht volle 400 Fuss englisch über der Meeresfläche; die sogenannten Waldaiberge aber erheben sich bis 1000 Fuss und manche Punkte im Tula'schen und Kaluga'schen bis 800 Fuss über der See. Im Nowgorod'schen, z. B. bei Borowitschi, und in den Gouvernements Tula und Kaluga, gehen die Steinkohlenschichten und die sie begleitenden Kalksteine, Schieferthone und Sandsteine zu Tage; sie sind auf dem Durchschnitte mit dem Buchstaben *b* bezeichnet. Man sieht sie an hundert Orten an der Erdoberfläche entblösst, und nahm immer an, dass sie sich von den hohen Rändern des Beckens ununterbrochen nach dessen mittlerer Region hinziehen, und zwar mit einer allmäligen Neigung nach dieser Mitte. Auf diese Vermuthung hin, für deren Richtigkeit man manche Beispiele aus andern Ländern anführen könnte, wurden in Moskau und etwas später auch zwischen Moskau und Tula in der Nähe von Sserpuchow, Bohrlöcher angelegt, um die Steinkohlenschichten, die daselbst in der Tiefe liegen müssen, aufzufinden. Neun Werst von Sserpuchow, bei dem Dorfe Podmokloje, wurde der Bohrplatz von Hrn. Pander gewählt, nachdem derselbe das Moskauer Kohlenkalkbassin in seiner ganzen Ausdehnung gründlicher untersucht hatte als irgend jemand vor ihm. Die Bohrarbeit geschah unter der Aufsicht des Stabskapitains vom Corps der Bergingenieure Romanowsky. Nachdem sich in den obern Teufen Kalkstein der Steinkohlenperiode, dann Thon mit dünnen Kohlenstreifen, dann wieder Bergkalk, wieder Thon, aber ohne Kohle, nochmals Bergkalk und unter diesem Sandstein gezeigt hatte, ward unmittelbar unter letzterem, in einer Tiefe von 304 Fuss englisch von der Erdoberfläche ein schwärzlicher Schieferthon mit zwei Kohlenflötzen erbohrt. Das obere ist 5 Fuss dick, dunkelbraun von Farbe, ohne Glanz; seine Kohle enthält viel Schwefelkies und brennt schwer an. Das untere Flötz, das von dem obern durch eine 2 Fuss 7 Zoll

dicke Schicht schwarzen Schieferthons getrennt ist, hat eine Dicke von 4 Fuss 8 Zoll, dunklere Farbe und etwas bessere Qualität als das obere. Unter diesem zweiten Flötz durchsank der Bohrer eine 6 Fuss 6 Zoll dicke Schicht dunkelgrauen Schieferthones und dann eine Kalksteinschicht, die bei 13 Fuss Mächtigkeit noch nicht durchbohrt war.

Wenn nun auch die Qualität der durch Hrn. Romanowsky aufgeschlossenen Steinkohle keine rühmliche ist, so ist doch durch ihre Entdeckung bei Sserpuchow die Richtigkeit der oben erwähnten Vermuthung thatsächlich bewiesen, und eben dadurch die Hoffnung vermehrt, auch bei Moskau Steinkohlen zu erbohren, aber freilich in grösserer Tiefe als bei Sserpuchow, weil die Schichten sich von Sserpuchow bis Moskau wahrscheinlich noch etwas neigen. In meiner oben erwähnten Note vom Jahre 1852 hatte ich gesagt, dass man die Mächtigkeit der bei Moskau bis zur Erreichung der Kohlenflötze zu durchbohrenden Gesteinsschichten zwar nicht genau bestimmen könne, dass sie indessen für die gesammte Bergkalkablagerung von deren Dache bis zur Sohle, das heisst vom obern, weissen, kohlenlosen Bergkalk (*c* des Profils) bis zum Devonischen Schichtensysteme (*a* des Profils) nicht über 800 bis 1000 Fuss betragen mag. Da nun die bei Sserpuchow erbohrten Kohlenflötze ohne Zweifel schon dem untern Bergkalke (*b* des Profils) angehören, und da der Kalkstein, in welchem das Bohrloch am 1. October alt. St. 1856, bei einer Tiefe von 325 Fuss 6 Zoll stand, nicht mehr weit vom Devonischen Schichtensysteme entfernt sein kann, so ergiebt sich daraus, dass die in meiner ersten Note angegebene Tiefe von 800 bis 1000 Fuss, in welcher man bei Moskau Steinkohlenschichten würde aufschliessen können, nicht zu gering war, und sich vielleicht als der Wahrheit nahe kommend erweisen dürfte.

11. December 1856.

(Aus dem *Bull. phys.-mathém. T. XVI. No. 3.*)

$\frac{13}{25}$ Februar 1857.

Ueber den Zusammenhang der Aldehyde mit den zweiatomigen Alkoholen; von A. Engelhardt.

Löwig und Weidmann [1]) haben, wie bekannt, schon in den Jahren 1839 und 1840 die Einwirkung des Chloräthylen ($C_4H_4Cl_2$) auf Schwefelkalium und Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium untersucht und dabei erhalten:

$C_4H_4S_2$ Schwefeläthylen.
$C_4H_6S_4$ Schwefelwasserstoff-Schwefeläthylen.

E. Meyer [2]) und H. Buff [3]) erhielten 1855, unabhängig von einander, bei der Einwirkung des Chloräthylen auf Schwefelcyankalium:

C_4H_4, $2C_2NS_2$ Schwefelcyanäthylen

Unlängst hat Wurtz [4]) bei der Einwirkung von Jod-Aethylen auf essigsaures Silber erhalten:

$$\left.\begin{matrix} C_4H_4 \\ C_4H_3O_2 \\ C_4H_3O_2 \end{matrix}\right\} O_4 \text{ zweifach essigsaures Glykol}$$

und aus diesem, bei der Einwirkung von Aetzkali erhielt er:

$$\left.\begin{matrix} C_4H_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4 \text{ Glykol.}$$

---

1) Poggend. Annal. (1839) 46. 84. — (1840) 49. 123.
2) Erdmann's Journ. (1855) 65. 257.
3) Liebig's Annal. (1855) 96. 302.
4) Compt. rend. (1856) 43. 199. — 43. 478.

Die Erklärung der chemischen Bedeutung, so wie die Beziehung obenerwähnter Verbindungen zu einander, gehört ohne Zweifel Wurtz[5]) an, welcher zeigte, dass im Allgemeinen die Verbindungen: $C_nH_nCl_2$, Chlorverbindungen der zweiatomigen Gruppe C_nH_n seien (welche 2 Atome Wasserstoff ersetzen), dass sie sich ferner auf die von ihm entdeckten zweiatomigen Alkohole $C^nH^n + {}^2O_4$ beziehen, wie die Chlorverbindungen des Aethyl C_4H_5Cl, zum Alkohol $C_4H_6O_2$.

Im Allgemeinen sind die Beziehungen der einatomigen, zweiatomigen und dreiatomigen Alkohole und die von diesen abgeleiteten Körper (d. h. die Chlor-, Schwefel-, Stickstoff- und diesen ähnliche Verbindungen dieser Alkohole) unter einander dieselben, wie die Beziehungen der einbasischen, zweibasischen und dreibasischen Säuren unter einander.

Aehnlich dem, wie den zweibasischen Säuren die Anhydride entsprechen, welche sich zu jenen folgendermaassen beziehen:

$$H_2O_2 \qquad \left.\begin{matrix} H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$$

$$S_2O_4, O_2 \qquad \left.\begin{matrix} S_2O_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4,$$

so müssen die zweiatomigen Alkohole entsprechende Anhydride haben, welche, wie es mir scheint, uns jetzt bekannte Aldehyde[6]) sind.

---

5) Löwig und Weidmann betrachteten die von ihnen erhaltenen Verbindungen wie: C_2H_2S und $C_2H_2S + HS$ und das Chloräthylen wie: C_2H_2Cl. Meyer betrachtete die von ihm dargestellte Verbindung wie: $C_4H_2C_2NS_2 + HC_2NS_2$. — Obgleich Buff auf die zweibasische Natur des Aethylen hinweist, ohne aber den entsprechenden zweiatomigen Alkohol zu entdecken, so konnten die Beziehungen dieser Verbindungen nicht so vollständig und klar durchgeführt werden, wie es von Wurtz dargethan wurde, der dabei auf eine neue Reihe dreiatomiger Alkohole hingewiesen hat.

6) Gerhardt stellt im letzten Bande seines *Traité de Chimie organique* das Chloräthylen und das Aldehyd in eine Gruppe, nimmt aber in diesen Verbindungen das Radikal C_4H_3 an, welches ein Atom Wasserstoff substituirt, und betrachtet das Aldehyd als: $\left.\begin{matrix} C_4H_3 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$.

Das gewöhnliche Aldehyd ist wirklich $(C_4H_4)O_2$ (der Typus H_2O_2) und verhält sich zum Glykol $C_4H_6O_4$ (Typus H_4O_4), wie das Anhydrid der Bernsteinsäure sich zur Bernsteinsäure selbst verhält, wie das wasserfreie Oxyd zum Oxydhydrat [7]; wenn eine solche Beziehung wirklich existirt, so müsste man aus den Aldehyden die Chlorverbindungen $C_n H_n Cl_2$ z. B. durch Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor erhalten.

Zur ersten Untersuchung wählte ich Benzoe-Aldehyd, aus welchem schon früher Cahours [8]), durch Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor, die Verbindung $C_{14}H_6Cl_2$ erhielt, welche er Chloro-Benzol nannte. Ich untersuchte die Einwirkung des Chlorobenzol auf Silbersalze, und erhielt hiebei aus Chlorobenzol und benzoesaurem Silber einen neutralen Körper, dessen Zusammensetzung $C_{42}H_{16}O_8$ ist:

$$2\left(\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\Ag\end{matrix}\right\}O_2\Big) + C_{14}H_6, Cl_2 = \left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\C_{14}H_5O_2\\C_{14}H_6\end{matrix}\right\}O_4 + 2AgCl.$$

Zur Zeit, als meine Untersuchungen nahe ihrem Ende waren, erhielt ich (den 9. Januar alt. St.) das Novemberheft der *Ann. d. Chem. u Pharm.* für 1856 [9]), worin in der Abhandlung über die Constitution der Kohlenwasserstoffe Buff (S 239) sagt: dass er die Einwirkung des Chlorbenzol (welches er ebenfalls als das dem Chloräthylen entsprechende Glied in der Benzoylreihe betrachtet) auf Silbersalze, Ammoniak,

---

7) Die Oxyde des MO_2 und M_2O_3 und deren Hydratverbindungen betrachte ich als zweiatomige und dreiatomige Mineralbasen, welche den zweiatomigen und dreiatomigen Alkoholen entsprechen, z. B.:

$PtO_2 + 2HO$	ist	$\left.\begin{matrix}Pt\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$,	worin Pt zwei Atome Wasserstoff im Typus	$\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right.O_4$	substituirt.
PtO_2	ist	Pt, O_2	» » »	H_2O_2	»
$Cr_2O_3, 3HO$	ist	$\left.\begin{matrix}Cr_2\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$,	worin Cr_2 drei Atome Wasserstoff im Typus	$\left\{\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right.O_6$	»
$2Cr_2O_3$	ist	$\left.\begin{matrix}Cr_2\\Cr_2\end{matrix}\right\}O_6$,	» » »	$\left\{\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right.O_6$	»

8) Annal. Chim. Phys. (1848) 23. 327.

9) t. C 219.

Schwefelcyankalium und Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium versucht habe.

—

Um Chlorbenzol darzustellen verfuhr ich folgendermassen: Eine gewogene Menge Fünffach-Chlorphosphor wurde in eine Retorte gebracht; alsdann durch den Hals derselben, mittelst eines Trichters mit Krahn, allmälig eine (nach Atomen) gewogene Menge Bittermandelöl zugegossen, welches vorher durch Quecksilberoxyd und Destillation gereinigt war. Es erfolgte eine heftige Reaction und die ganze Masse verwandelte sich in eine schwachgefärbte Flüssigkeit. Diese destillirte ich ab, wobei ein verkohlter Rückstand [10]) in der Retorte blieb, in der Vorlage aber sich ein Destillat ansammelte, aus welchem immer etwas Fünffach-Chlorphosphor auskrystallisirte, weil ich davon einen Ueberschuss genommen hatte, um eine vollständige Zersetzung des Bittermandelöls zu erzielen. Das farblose durchsichtige Destillat wurde bei 110 bis 120 abdestillirt, um Phosphor-Oxy-Chlorid abzuscheiden, die rückständige Flüssigkeit aber zuerst mit Wasser, dann mit Aetzkali behandelt, mit Wasser ausgewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Das vom Clorcalcium abgegossene Clorbenzol zeigte einen beständigen Kochpunkt bei 198° und gab ein vollständig klares und farbloses Destillat, das jedoch immer Salzsäure enthielt (ich glaube, dass dieselbe sich während der Destillation bildet). Wenn ich daher ganz reines Chlorbenzol anwenden wollte (z. B. bei der

10) Der kohlige Rückstand war besonders dann bedeutend, wenn das Oel in die Retorte ganz allmälig und ohne zu schütteln gegossen wurde. Wahrscheinlich wirkt das gebildete Phosphor-Oxy-Chlorid auf das Oel. Wenn der Fünffach-Chlorphosphor schon mit einer Flüssigkeitsschicht bedeckt war, dann schwammen die in die Retorte fallenden Oeltropfen auf der Oberfläche der Flüssigkeit (wenn diese nicht geschüttelt ward) und wurden merklich gebräunt. In diesem Falle erhält man viel mehr kohligen Rückstand, als wenn man die Reaktion heftig, bei beständigem Schütteln betreibt. In jedem Falle giebt, nach der Destillation der Flüssigkeit, der kohlige Rückstand bei starker Erwärmung ein Sublimat von einem festen, weissen, krystallinischen Körper, den ich nicht untersuchte.

Einwirkung desselben auf benzoesaures Silber), so schüttelte ich das Destillat mit Glätte, welche die Salzsäure heftig aufnimmt.

Cahours [11]) erhielt bei Einwirkung von Chlorbenzol auf eine weingeistige Lösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium Sulfobenzol ($C_{14} H_6 S_2$) in Form weisser glänzender Schüppchen.

Buff [12]) versuchte ebenfalls die Einwirkung des Chlorbenzol auf eine weingeistige Lösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium und erhielt Chlorkalium und eine ölartige Masse, die er nicht reinigen konnte. Ich erhielt dieselben Resultate, welche früher Cahours erhielt, und zwar: wenn man Chlorbenzol mit einer weingeistigen Lösung von $(KH) S_2$ erhitzt, so entsteht eine heftige Reaktion; es scheidet sich Chlorkalium und ein ölartiger Körper aus, beim Behandeln mit Wasser löst sich KCl auf und der ölartige Körper bleibt zurück. Dieser erstarrt bisweilen lange nicht, wenn man ihn aber in starkem kochenden Weingeist löst, so erstarrt die Flüssigkeit beim Erkalten vollständig zu einer Masse weisser glänzender Schüppchen, ganz so, wie sie Cahours beschreibt.

Bei Einwirkung von Salpetersäure auf die von ihm erhaltene Schwefelverbindung des Benzol erhielt Buff keine Säure; Cahours aber erhielt bei Einwirkung von Salpetersäure auf Sulfobenzol einen krystallinischen Körper, der sich in Alkalien löst. Ich erhielt dasselbe Resultat wie Cahours; der krystallinische Körper löst sich in kohlensaurem Natron und Ammoniak, aus welchen Lösungen er durch Säuren gefällt wird.

Beim Behandeln des Chlorbenzol mit Aetzkali, um es zu reinigen, habe ich immer bemerkt, dass die abgegossene Lösung von Aetzkali, welche den Geruch des Chlorbenzol besitzt, nach einiger Zeit den Geruch nach Bittermandelöl annimmt; dieses hängt von der Zersetzung des Chlorbenzols durch Aetzkali ab. Nachstehender Versuch zeigt, dass sogar Wasser allmälig Chlorbenzol zersetzt: Eine geringe Menge

---

11) Loc. cit. S. 333.

12) Ann. Ch. Pharm. (1856) C. 239.

Chlorbenzol wurde mit Wasser gewaschen, bis dieses keine saure Reaktion mehr zeigte, dann mit Wasser übergossen und stehen gelassen; nach einigen Tagen hatte das über dem Chlorbenzol stehende Wasser eine saure Reaktion angenommen, gab mit salpetersaurem Silber einen Niederschlag und roch nach bittern Mandeln. Nach dem Verdampfen dieses Wassers an der Luft wird eine Säure erhalten, welche in glänzenden Nadeln krystallisirt und mit Benzoesäure Aehnlichkeit hat. Hier zerlegt sich Chlorbenzol mit Wasser und giebt HCl und $C_{14}H_6O_2$, welches sich in Wasser löst, beim Verdampfen an der Luft sich oxydirt und in $C_{14}H_6O_4$ verwandelt.

Silberoxyd und Quecksilberoxyd zerlegen, nach der Beobachtung Gerhardt's [13]), Chlorbenzol und geben Chlorquecksilber oder Chlorsilber und Bittermandelöl. Bleioxyd, mit Chlorbenzol lange Zeit in Berührung, zerlegt es und bildet Chlorblei.

Wässriges Ammoniak wirkt fast nicht auf Chlorbenzol, wenigstens veränderte sich ein Gemisch von Chlorbenzol mit starkem Ammoniak, welches mehr als 2 Monate stand, sehr wenig Buff sagt, dass eine weingeistige Lösung von Ammoniak auf Chlorbenzol wirkt und dass dabei sich Salmiak bildet; was aber aus der organischen Gruppe wird, erwähnt er nicht.

Uebrigens existiren schon einige Amidverbindungen der zweiatomigen Gruppe $C_{14}H_6$, welche 2 Atome Wasserstoff substituirt, und zwar:

Hydrobenzamid ist wahrscheinlich $N_2 \begin{cases} C_{14}H_6 \\ C_{14}H_6 \\ C_{14}H_6 \end{cases}$

Benzoyl-Amilid » » » $N \begin{cases} C_{14}H_6 \\ C_{12}H_5 \end{cases}$

Auf Schwefelcyankalium wirkt Chlorbenzol folgendermaassen: Wenn weingeistige Lösungen von Schwefelcyankalium und Chlorbenzol vermischt und nachher erhitzt werden, so scheidet sich Chlorkalium aus und die Flüssigkeit giebt beim Verdünnen mit Wasser, ein braunes Oel, welches ich zur Analyse nicht reinigen konnte. Buff erhielt dasselbe.

13) Traité de Chimie organ. 4 v. 721.

Auf Silbersalze organischer Säuren wirkt Chlorbenzol sehr energisch ein.

1) Chlorbenzol und benzoesaures Silber.

Wenn benzoesaures Silber (2 Atome) mit Chlorbenzol (1 Atom) in einem Kolben vermischt werden und der Kolben stark geschüttelt wird, so erfolgt sehr schnell und von selbst die Reaktion, welche mit bedeutender Wärmeentwickelung verbunden ist (um die Reaktion zu mindern, stellte ich den Kolben in kaltes Wasser); es bildet sich dabei Chlorsilber und ein gelbliches Oel, welches zu einer weissen talgartigen Masse erstarrt. Nach Beendigung der Reaktion erwärmte ich den Kolben im Wasserbade bis auf 80° und behandelte nach dem Erkalten die erhaltene Masse mit Aether. Die ätherische Lösung gab nach dem Verdampfen eine gelblichweisse krystallinische Masse, bestehend aus Benzoesäure, benzoesaurem Benzol und einer geringen Menge eines flüchtigen Körpers. Die Masse hatte einen durchdringenden, an Chlorbenzol erinnernden Geruch (auch verlor sie, über Schwefelsäure der Luft ausgesetzt, an Gewicht).

Wenn diese krystallinische Masse mit einer geringen Menge Weingeist behandelt wird, so erhält man ein flüssiges Oel, wovon ein Theil im Weingeist zurückbleibt und durch Wasser niedergeschlagen wird. Die im Weingeist aufgelöste krystallinische Masse behandelte ich mit einer Lösung von kohlensaurem Natron, wobei sich ein Oel absetzte; bisweilen habe ich geradezu die krystallinische Masse mit einer Lösung von kohlensaurem Natron behandelt und erhielt ebenfalls eine darin unlösliche ölartige Masse. Das Produkt, welches ich nach der Behandlung mit kohlensaurem Natron erhielt, löste ich in Aether auf, nach dessen Verdunstung es ein gelbliches Oel bildete (*Analyse I und II*). Dieses Oel erhärtet nach einiger Zeit (*Analyse VI*) und wenn es in Weingeist gelöst und der freiwilligen Verdunstung überlassen wird, so erhält man Krystalle (*Analyse III, IV, V*).

Das durch Einwirkung von Chlorbenzol auf benzoesaures Silber auf diese Weise erhaltene, in kohlensaurem Natron un-

lösliche neutrale Produkt ist, wie es die nachstehenden Analysen zeigen · zweifach-benzoesaures Benzol ($C_{42}H_{18}O_4$) und die Reaktion seiner Bildung wird ausgedrückt:

$$\underset{\text{Chlorbenzol.}}{C_{14}H_6Cl_2} + 2\left\{\underset{\text{benzoesaures Silber.}}{\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\Ag\end{matrix}\right\}O_2}\right\} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\C_{14}H_5O_2\\C_{14}H_6\end{matrix}\right\}O_4}_{\text{zweifach-benzoesaures Benzol.}} + 2AgCl.$$

Analysen:

I. 0,458 Grm. des Oels, welches durch Verdampfen der ätherischen Lösung erhalten, im Wasserbade erwärmt worden war (und keinen Geruch hatte), gaben beim Verbrennen 1,262 Grm. Kohlensäure und 0,199 Grm. Wasser.

II. Ein anderes Oel, erhalten beim freiwilligen Verdampfen des Aethers, und über Schwefelsäure getrocknet, gab von 0,236 Grm. beim Verbrennen 0,6438 Grm. Kohlensäure und 0,106 Grm. Wasser.

III. Krystalle, welche beim freiwilligen Verdampfen der weingeistigen Lösung des ölartigen Produkts, wovon zur *Analyse I* genommen war, erhalten wurden, gaben von 0,2665 Grm. beim Verbrennen 0,740 Grm. Kohlensäure und 0,1255 Grm. Wasser.

IV. Krystalle (anderer Bereitung): hievon gaben 0,257 Grm. beim Verbrennen 0,717 Grm. Kohlensäure und 0,1282 Grm. Wasser.

V. Dieselben Krystalle wie bei IV: 0,3326 Grm. davon gaben beim Verbrennen 0,9257 Grm. Kohlensäure und 0,159 Grm. Wasser.

VI. Das an der Luft erhärtete Oel, wovon zur *Analyse II* genommen worden, wurde zerrieben, mit schwachem Weingeist gewaschen (wobei es den Geruch verlor) und getrocknet. 0,3282 Grm. davon gaben beim Verbrennen 0,9145 Grm. Kohlensäure und 0,14 Grm. Wasser.

	Berechnet.	Gefunden.					
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C_{42} =	252..75,90	..75,14..	74,40..	75,72..	76,08..	75,90..	75,68
H_{16} =	16.. 4,82	.. 4,82..	4,98..	5,23..	5,48..	5,30..	4,74
O_8 =	64..19,28	.....					
$C_{42}H_{16}O_8$ =	332..100						

Das zweifach benzoesaure Benzol löst sich leicht in Aether, nach dessen Verdampfung es in Form eines gelblichen Oels erhalten wird. An der Luft erstarrt dieses Oel nach einiger Zeit zu einer festen weissen Masse[14]), welche bei 50° schmilzt; bei stärkerem Erhitzen wird sie zersetzt. In Weingeist ist sie viel weniger löslich als in Aether; die heisse weingeistige Lösung wird beim Erkalten trübe und setzt ein Oel ab, welches nach einiger Zeit sich in eine krystallinische Masse verwandelt. Bei allmäliger Verdampfung der benzoesauren Benzollösung in Weingeist, oder besser, in einer Mischung von Weingeist mit Aether, werden durchsichtige Krystalle erhalten, die keinen Geruch haben, wenn sie rein sind. In Wasser ist es unlöslich, ebenso in einer wässrigen Ammoniaklösung; in conzentrirter Schwefelsäure ist es mit brauner Farbe löslich. In Salpetersäure löst es sich beim Erhitzen unter Entwickelung brauner Dämpfe und die Lösung giebt beim Erkalten einen festen weissen Körper. Beim Erhitzen mit einer starken wässrigen Lösung von Aetzkali schmilzt das zweifach-benzoesaure Benzol zuerst, dann aber zersetzt es sich und die Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, welche in einem Ueberschuss von Wasser löslich ist; die Lösung giebt mit schwacher Schwefelsäure einen weissen Niederschlag, der schwerlöslich in Wasser ist, jedoch nicht der Benzoesäure ähnelt. Bis jetzt habe ich diese Produkte noch

14) In Folge dessen geschieht es, dass die krystallinische Masse (eine Mischung von Benzoesäure und benzoesaurem Benzol), welche beim Verdampfen des zu Anfang erhaltenen ätherischen Extraktes zurückbleibt, beim Behandeln mit kohlensaurem Natron entweder ein Oel oder einen festen Körper giebt, je nachdem die Masse kürzere oder längere Zeit der Luft ausgesetzt war und ob das benzoesaure Benzol sich in einen festen Körper verwandeln konnte.

nicht untersucht, jedoch bemerkt, dass sich kein in Kali unlöslicher Alkohol bildet.

Zur Reinigung des zweifach-benzoesauren Benzol behandelte ich, wie oben gesagt, die krystallinische Masse, welche mit Aether aus dem Produkte der Einwirkung von Chlorbenzol auf benzoesaures Silber ausgezogen wurde, mit kohlensaurem Natron. Das kohlensaure Natron entzieht demselben dabei eine ziemlich grosse Menge Säure, welche sich als Benzoesäure herausgestellt hat. Aus der Auflösung in kohlensaurem Natron, wurde die Säure mit schwacher Schwefelsäure niedergeschlagen, dann gut ausgewaschen und in ein Barytsalz verwandelt:

0,8891 Grm. des Barytsalzes, das bei 110° getrocknet wurde, gaben: 0,5461 Grm. schwefelsauren Baryt, was 36,08% Baryum entspricht.

0.5603 Grm des Barytsalzes, das bei 110° getrocknet wurde, gaben: 0,3443 Grm. schwefelsauren Baryt, was 36,12% Baryum entspricht.

Der benzoesaure Baryt enthält 36,14% Baryum.

2) Chlorbenzol und essigsaures Silber.

Chlorbenzol wirkt auf essigsaures Silber beim Erhitzen; die Reaktion ist sehr stark und giebt Chlorsilber und ein flüssiges ölartiges Produkt. Die Masse wurde mit Aether ausgezogen und die ätherische Lösung gab nach dem Verdampfen des Aethers ein gelbliches Oel, welches einige Zeit hindurch in einem Kölbchen gelassen, an den Wänden desselben einen Anflug kleiner, feiner, prismatischer Blättchen erzeugte. Zur vollständigen Entfernung des Chlorbenzol, wurde das erhaltene Oel nochmals mit einer geringen Menge essigsauren Silbers erwärmt, dann aber mit Aether ausgezogen; die ätherische Lösung gab nach dem Verdampfen an der Luft ein ölartiges Produkt, in welchem sich krystallinische Nadelchen einer Säure bildeten, welche der Benzoesäure ähnelten. Dieses Produkt wurde mit kohlensaurem Natron behandelt, welches die krystallinischen Nadeln löste; das übriggebliebene Oel wurde mit Aether ausgezogen, nach

dessen Verdampfung das zurückgebliebene ölartige Produkt, indem es an der Luft in einem Schälchen stand, abermals den vorigen ähnliche, krystallinische Nadeln gab. Dieser Umstand erlaubte nicht, dieses Produkt zu analysiren; nachdem es aber nochmals mit kohlensaurem Natron behandelt worden war, versuchte ich die Einwirkung von Aetzkali darauf. Beim Erhitzen mit starker wässriger Kalilösung wird das ölartige Produkt zersetzt; es bildet sich nach dem Erkalten eine weisse krystallinische Masse, welche in Wasser löslich ist und, bei Zusatz von Schwefelsäure, Essigsäure und einen weissen, in Wasser wenig löslichen Niederschlag erzeugt. Das ölartige Produkt ist wahrscheinlich:

$$\text{zweifach-essigsaures Benzol } \left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ CH_3O_2 \\ C_{14}H_6 \end{matrix}\right\} O_4,$$

was natürlich einer weiteren Bestätigung bedarf.

Auf bernsteinsaures Silber wirkt Chlorbenzol ebenfalls sehr energisch.

Nachstehende Tabelle stellt die Verbindungen der zweiatomigen Gruppe $C_{14}H_6$ dar, welche H_2 substituirt.

Oxyd	$(C_{14}H_6)\,O_2$	Bittermandelöl.
Alkohol	$\left.\begin{matrix} C_{14}H_6 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$	unbekannt.
Schwefelverbindung . .	$(C_{14}H_6)\,S_2$	Sulfobenzol.
Chlorverbindung	$(C_{14}H_6)\,Cl_2$	Chlorbenzol.
Benzoesaures Benzol . .	$\left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_2 \\ C_{14}H_5O_2 \\ C_{14}H_6 \end{matrix}\right\} O_4.$	
Amid	$\left.\begin{matrix} (C_{14}H_6) \\ (C_{14}H_6) \\ (C_{14}H_6) \end{matrix}\right\} N_2$	Hydrobenzamid.

Mir scheint es, dass die Bildung dieser Verbindungen schwerer zu erklären wäre, wenn das Benzoe-Aldehyd betrachtet wird als:

$$\left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_2 \\ H \end{matrix}\right\} \text{ oder als: } \left.\begin{matrix} C_{14}H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O_2.$$

Da das Cumin-Aldehyd dem Benzoin-Aldehyd homolog ist, so wird wahrscheinlich das Chlor-Cumol auf Silbersalze ähnlich wie Chlorbenzol wirken. Herr Tütschef beschäftigt sich gegenwärtig mit der Untersuchung dieses Gegenstandes.

St. Petersburg, den 12. Februar 1857.

(Aus dem *Bull. phys.-mathém. T. XVI. No.* 4.)

31 Janvier / 12 Février 1857.

Additions à la note sur la direction des vents à Kharkov, et description d'un nouvel anémographe. Par M. le professeur LAPCHINE.

(Avec une planche.)

1) Dans le § 3 de la discussion: *les vents qui soufflent à Kharkoff, suivent ils la loi de rotation de Dove* *) j'avais présenté la description d'un appareil, qui montre les changements de la direction du vent durant la nuit, si l'on ne fait pas d'observation nocturne. En complétant ainsi la suite des observations faites le jour, l'appareil nous présente une quantité de données, au moyen desquelles le problème précédent peut être résolu avec plus de précision.

Un cerceau métallique, sur lequel on voit 16 aiguilles disposées deux-à-deux, entoure la rose des vents. Le cerceau a été appliqué au plafond du cabinet de physique de l'Université. L'observateur a été obligé de monter l'escalier, pour mettre les aiguilles dans une telle position, que d'après leur changement on pût juger des changements de la direction du vent pendant la nuit. Un haut escalier, la nécessité de grimper, et de tenir la tête renversée, sont des circonstances très-peu commodes. J'ai été obligé de changer cette manière d'observation, et de porter en bas le cercle des vents et le cerceau qui l'entoure, ce que j'ai exécuté l'année passée. J'ai placé mon appareil sur une colonne dont la hauteur est à peu près d'un mètre. La barre de la girouette a été prolongée j'usqu'au centre du cercle et placé sur un cône d'acier. L'aiguille, dont la pointe est tournée en bas, est attachée à la

*) Bulletin de la Classe physico-mathématique de l'Académie des Sciences de St.-Pétersbourg. 1853. T. XI, No. 19.

barre avec des vis un peu plus haut que 2,5 mm. Tout l'appareil est entouré d'un étui en bois, garni de vitres, dont le nombre correspond à celui des signes principaux du vent.

2) Les dernières observations faites au moyen de cet appareil me montrèrent des défauts bien considérables, qui dépendent de l'imperfection de la construction du mécanisme.

Plusieurs leviers qui ressortent se sont relâchés. L'aiguille du vent, en sautant par dessus ces leviers, les entraîne avec elle, et les laisse dans cette position, sans qu'elles mettent en mouvement les aiguilles auxiliaires du cerceau, dans le déplacement desquelles consiste le service essentiel de l'appareil. Le changement des ressorts et des roues, dont dépend le déplacement libre des aiguilles, est la cause principale de la circonstance mentionnée. Certes, on peut prévenir cet inconvénient par la réparation. Mais la réparation exige du temps et interrompt les observations. Tout cela m'a fait chercher d'autres moyens pour que les observations continuassent sans interruption.

J'ai réussi à parvenir à ce but important au moyen d'un appareil nouveau et beaucoup plus simple. Il appartient d'après sa construction au nombre de ceux, qui marquent par eux-mêmes la direction du vent et qu'on a nommés *anémographes*. Il pourra nous servir d'appareil contrôleur pour l'appareil précédent et même le remplacer.

3) *Anémographe*. Une boîte métallique *C* est liée avec la barre de la girouette au moyen de deux crampons à vis. Cette boîte renferme un mécanisme semblable à celui d'une montre Cette espèce de montre, après avoir été montée, va 8 jours. Une lame étroite de laiton, dentelée dans toute sa longueur (*AB*), ressort de cette boîte. Le mécanisme intérieur communique à cette lame un mouvement rectiligne durant 8 heures. Pendant ce temps elle sort tout-à-fait de l'intérieur de la boîte. Après avoir été montée, elle recommence son mouvement.

Au bout de cette lame métallique est ajusté un petit tuyau *EF* qui couvre le trou *B*, par lequel passe un crayon. Dans l'intérieur du tuyau se trouve un ressort qui presse le crayon et lui fait tracer différentes lignes sur la feuille de papier *KL*

collée sur la planche de l'étui. S'il ne fait pas de vent, ou si le vent est trop faible, les traces du crayon forment une ligne droite composée (ou un zig-zag). Mais quand le vent est bien fort, on voit des lignes courbes qui ne sont que les arcs plus ou moins grands du cercle décrit par la lame métallique, plus ou moins éloignés du centre. Le mouvement double qui s'effectue en même temps, c'est-à-dire, le mouvement rectiligne de la lame dentelée, ainsi que celui de la boîte ou de la girouette, produit ces lignes courbes.

On voit sur le papier *RL* un grand cercle dont la circonférence est divisée en 16 parties. Les rayons correspondent aux différents signes du compas. Le crayon remplit de lignes courbes plus ou moins étendues, plus ou moins serrées, tout l'espace entre les limites duquel le vent a soufflé. D'après cela on peut juger de la durée et de la force du vent. Il faut couper au milieu du papier un petit rond de la grandeur de la barre qui doit y être introduite. Outre cela on fait une incision le long du rayon, et, après avoir appliqué la feuille, on la colle. Huit heures après on fait une autre incision pour enlever la feuille, et on la colle comme précédemment. La feuille doit-être ainsi rechangée trois fois en 24 heures.

Avant d'appliquer le papier on le perce de petites pointes *nn* qui se trouvent dans la planche, on met au dessus un cerceau métallique étroit, et on l'affermit par de petits ou ns *nm*.

Chaque feuille porte les inscriptions suivantes.

1ère feuille:

1856. (date.) (mois.)

depuis 6 heures du matin jusqu'à 2 heures après midi.

2de feuille:

1856. (date.) (mois.)

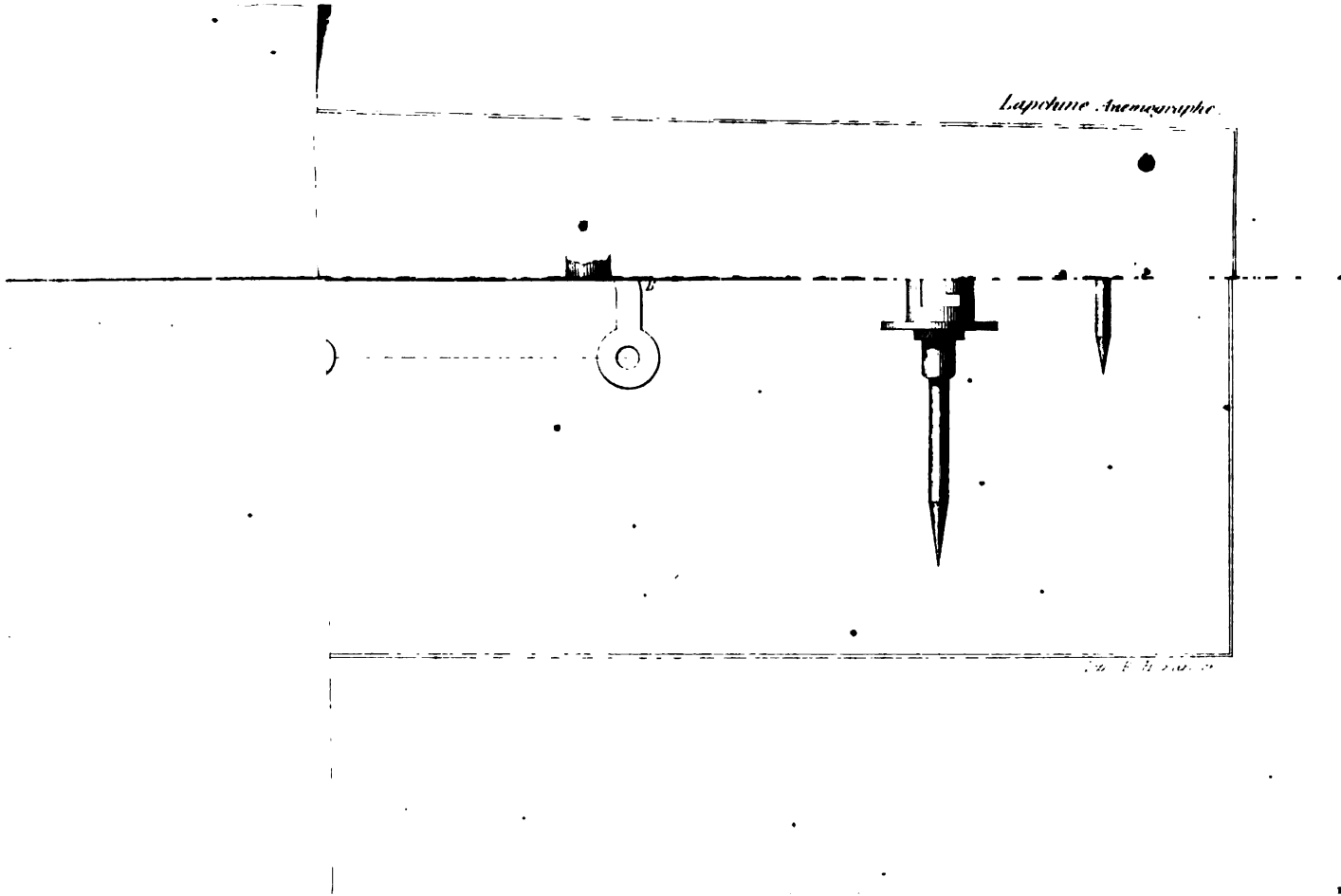
depuis 2 heures jusqu'à 10 heures du soir.

3ème feuille:

1856. (date.) (mois.)

depuis 10 heures du soir du.... jusqu'à 6 heures de la journée suivante.

(Tiré du *Bull. phys.-mathém. T. XVI. No. 1.*)


Lapchine Anemographe

$\frac{27 \text{ Mars}}{8 \text{ Avril}}$ 1857.

SUR LA NÉCESSITÉ D'EXPRIMER LA FORCE DES COURANTS ÉLECTRIQUES ET LA RÉSISTANCE DES CIRCUITS EN UNITÉS UNANIMEMENT ET GÉNÉRALEMENT ADOPTÉES; PAR M. H. JACOBI.

Il y a plusieurs années déjà, que je me suis prononcé, à différentes occasions sur la nécessité, devenue de jour en jour plus urgente, d'introduire en galvanometrie des unités de mesure, qui devraient être généralement adoptées aussi bien par les savants que par les industriels. Dans le présent Mémoire, en revenant à ce sujet, je me propose de fixer les idées sur cette question, de signaler les avantages qui résulteraient de sa solution et de la recommander à l'attention des physiciens et des habiles mécaniciens pour remplir enfin cette importante tâche. Il est certain que le besoin d'une telle unité de mesure se fait ressentir dans toutes les recherches sérieuses faites dans le domaine de l'électricité. On peut le prononcer hautement, que la science, aussi bien que les applications techniques de cette remarquable force, seraient infiniment plus avancées, si une mesure commune avait facilité l'entente mutuelle et si chacun n'avait pas été obligé de parler un langage inintelligible à d'autres et le plus souvent à lui même.

Nous ne nous arrêtons pas à énumérer les différentes sources de l'électricité, non plus qu'à discuter, dans le but d'en faire un choix, les phénomènes si divers qui se manifestent simultanément et dans toutes les circonstances dans le circuit fermé, de quelle nature qu'il soit. Il suffit d'être d'accord sur le principe, que notre mesure ne peut être prise que

dans la sphère de tels phénomènes, dont le caractère est le plus constant et stable, le plus défini et circonscrit, le plus palpable et le moins exposé aux influences extérieures. Nous ne rencontrerons probablement pas d'objections, si conformément à ce principe, nous laissons de côté, les phénomènes de l'électricité statique, les effets physiologiques et préalablement aussi les effets thermiques du courant, en ne prenant pour le moment en considération que ses effets chimiques et électro-magnétiques.

Dans la plupart des sciences appliquées et nommément dans la partie dont nous nous occupons, il y a certains articles de foi, qui sont généralement adoptés, parce qu'ils se distinguent par leur simplicité et pour ainsi dire par une évidence naturelle. Quoiqu'ils soient basés le plus souvent sur une fiction et qu'ils n'aient pour expression qu'un symbole qui sert d'entente mutuelle, de drapeau de ralliement, il y en a pourtant qui sont fondés sur un aperçu ingénieux et courageux, sur une pensée profonde qui a dévancé l'expérience, mais qui l'entraîne et lui imprime sa direction. Il arrive que ces articles de foi sont renversés avec le temps par les progrès mêmes qu'ils ont provoqués; ils le sont rarement sans qu'ils aient rempli leur mission. En cas qu'ils soient confirmés par l'expérience et des observations rigoureuses, ils constituent un des plus beaux triomphes de l'esprit humain. Nous aimons à croire que la loi de Faraday dont nous parlerons plus tard appartient à cette dernière catégorie. En attendant il faut convenir, que ce que nous entendons par «courant galvanique» n'est qu'une fiction ou un symbole, mais qui est si généralement reconnu et adopté, que pour notre but il serait presque superflu d'en donner une définition, même si on le pouvait. Ajoutons cependant que nous supposons, que dans un circuit fermé et formé par des bons conducteurs, une certaine quantité d'électricité ou de fluide électrique circule continuellement dans la même direction, ou si l'on veut dans des directions opposées. En ne voyant nulle part une perte ou une accumulation de ce fluide appréciables, nous complétons la fiction en ajoutant, qu'il est probable que la même quantité d'électricité passe par chaque section transversale du circuit. En

effet, rompons en différents endroits ce circuit que nous supposons composé de conducteurs métalliques, et interposons dans les intervalles des colonnes d'un même liquide décomposable par l'électricité c.-à-d. des colonnes d'un même électrolyte, en ayant soin que les circonstances soient partout les mêmes. Examinons après un certain temps les produits de cette décomposition. Nous trouverons qu'à chaque endroit la même quantité de liquide a été décomposée, ou qu'en recueillant les produits de cette décomposition électro-chimique, ces produits se trouvent en chaque endroit en même quantité. Cette loi générale se formule ainsi: chaque section transversale d'un circuit parcouru par un courant électrique, possède les mêmes facultés quant à la décomposition électro-chimique d'un même liquide.

Nous observons encore, qu'en faisant un changement quelconque dans la force du courant, ce changement se fait ressentir également dans tous les endroits de décomposition quelqu'éloignés qu'ils soient de la place que nous envisageons à droit ou à tort comme source du courant.

On peut le considérer toujours comme une circonstance des plus heureuses, si les recherches faites dans le domaine des sciences appliquées nous font rencontrer des phénomènes qui s'expriment par des rélations simples, définies et palpables. Si p. ex. au lieu des effets électro-chimiques, nous avions commencé par examiner les quantités de chaleur développées en différentes sections ou parties du circuit, nous aurions rencontré des rapports infiniment plus compliqués et dont certainement pour le moment nous n'aurions su que faire. La loi, au contraire, que nous venons d'énoncer et qui s'est presque présentée dès le début, donnerait déjà le droit de parler d'une action électro-chimique particulière, dont au besoin, nous pourrions nous servir comme mesure du courant. Cette mesure cependant acquiert une plus grande extension et généralité par la circonstance, qu'il n'est pas du tout nécessaire que la décomposition de l'électrolyte que nous avons choisi, se fasse toujours strictement sous les mêmes conditions; qu'il est indifférent que les électrodes soient plus larges, plus étroits,

de différentes formes, plus ou moins éloignés l'un de l'autre. Ajoutons cependant que, par des raisons particulières que nous mentionnerons plus bas, la vérification de cette loi par la voie expérimentale est d'autant plus facile et complète, que les dimensions des électrodes ne présentent pas une trop grande différence.

Le 20 juin 1833 Michael Faraday lut à la Société royale de Londres la cinquième série de ses remarquables recherches expérimentales. Après avoir parlé (art. 504) de la loi que nous venons d'énoncer, il dit (art. 505): «J'ai des raisons de «croire que cet énoncé est encore plus général et peut être «exprimé ainsi: que pour une quantité constante d'électricité, «quel que soit le conducteur décomposable, soit eau, solutions «salines, acides, corps fondus etc. le montant d'action électro-«lytique est aussi une quantité constante, savoir qu'elle est «toujours équivalente à un effet électro-chimique normal, «basé sur l'affinité chimique ordinaire.» Donc, en interposant dans le circuit différentes substances décomposables, les produits de ces décompositions sont dans la même proportion que leurs poids atomiques. C'est cette immortelle loi de Faraday qui servira de base à la mesure de la force du courant électrique, mesure dont à la vérité l'unité est arbitraire, en ce qu'elle dépend des poids et mesures usuelles, mais qui en principe est plus définie et absolue, plus générale et féconde, plus palpable et indépendante d'influences extérieures que ne l'est aucune autre mesure. On sait qu'en allant des pôles à l'équateur, la force de la pesanteur diminue avec la latitude; en supposant un circuit parfaitement bien isolé, étendu dans quelque direction que ce soit, une décomposition équivalente aura lieu en chaque endroit de la terre; ce circuit isolé donnerait même lieu à déterminer la figure de la terre au moyen de la balance électro-magnétique de M. Weber dont nous parlerons plus tard. Cette remarque, quelque peu étonnante qu'elle soit, contribuera cependant à mettre pleinement en évidence le droit que nous avons de considérer la décomposition électro-chimique, comme la base de la mesure des courants électriques.

Il est impossible de passer sous silence, que quelque im-

portante que soit la loi de Faraday, et peut-être même à cause de son évidence, cette loi n'est à l'heure qu'il est, confirmée que très incomplètement et dans des limites très étroites, soit par les expériences instituées par l'illustre auteur lui-même, soit par d'autres physiciens. Espérons que les propositions que nous allons faire, une fois réalisées, contribueront à remplir cette lacune, en facilitant les recherches et en leur imprimant un caractère défini et précis. Toutefois, à l'heure qu'il est, la conviction des physiciens quant à la justesse de cette loi, est tellement arrêtée, que pour mettre les anomalies qu'on rencontre, en accord avec cette loi, on le préfère, plutôt que d'y renoncer, de rectifier les poids atomiques des corps simples, ou les formules des corps composés.

La décomposition électro-chimique, comme mesure de la force du courant, a l'inconvénient de n'être que l'expression de la somme des forces ou de la force moyenne pendant un certain temps. On conçoit que cette force étant souvent variable, cette mesure ne tient pas compte de ces variations dont il importe pourtant de connaître la marche. Un autre inconvénient consiste, en ce qu'il faut un temps plus ou moins prolongé et des opérations délicates et souvent pénibles, avant de pouvoir saisir le résultat avec assez de précision. Si donc sous le rapport théorique notre mesure remplit toutes les conditions, elle est loin d'être aussi satisfaisante, quant à son usage pratique. C'est donc une bien heureuse circonstance qu'il y a encore d'autres manifestations du courant qui nous permettent de renoncer à l'emploi direct de la dite mesure et de nous rendre compte de la force du courant, indirectement mais à chaque instant et avec une précision poussée aussi loin qu'on veut. En comparant la décomposition électro-chimique qui s'effectue dans une section quelconque du circuit, avec la force qu'une partie de ce circuit exerce sur une aiguille aimantée, les physiciens ont reconnu que ces deux effets du courant sont toujours dans la même proportion, quelle que soit la force du courant. Cette proportion une fois trouvée par l'expérience, on n'a qu'à multiplier par un coëfficient constant, l'expression

de la force, par laquelle l'aiguille aimantée est écartée de sa position d'équilibre, pour exprimer de suite la force du courant, en unités électro-chimiques. Soit i, i_1 la force du courant exprimée par des pareilles unités, par $\varphi(\alpha)$, $\varphi(\alpha_1)$ la force qui fait dévier l'aiguille de sa position d'équilibre, force proportionelle à une certaine fonction de l'angle de déviation α, α_1, nous aurons:

$$i : i_1 = \varphi(\alpha) : \varphi(\alpha_1)$$

ou

$$i_1 = \frac{i}{\varphi(\alpha)} \cdot \varphi(\alpha_1) = k\,\varphi(\alpha_1)$$

en désignant par k le coëfficient constant $\frac{i}{\varphi(\alpha)}$ trouvé par l'expérience. — La loi d'un multiplicateur ou d'un galvanomètre quelconque étant donnée théoriquement, les décompositions électro-chimiques nous servent à vérifier cette loi par l'expérience, tandis que de l'autre côté ce multiplicateur devient un instrument précieux, indispensable même, dans toutes les recherches concernant la vérification de la loi électrolytique. Un pareil instrument, vérifié dans toute l'étendue de ses indications, acquiert ainsi la valeur d'un instrument normal, auquel on rapportera avec la plus grande facilité, d'autres galvanomètres de construction quelconque et dont il s'agit d'établir la loi empyrique A cet effet on n'a qu'à faire entrer ces galvanomètres dans le même circuit que l'instrument normal, qu'à faire passer par ce circuit des courants de différente force, réglés au moyen d'un agomètre et de noter les déviations des différentes aiguilles, correspondantes aux forces connues, indiquées par l'instrument normal. De cette manière on dressera pour chaque galvanomètre sa table particulière des forces correspondantes aux déviations; ou on cherchera au besoin une formule d'interpolation qui puisse satisfaire aux observations avec toute la précision voulue. On conçoit facilement que les tables en question sont d'autant plus précises que les instruments à comparer ne diffèrent pas trop quant à leur sensibilité.

Ces considérations préliminaires, par lesquelles je n'ai voulu que résumer ce que tout le monde sait, nous ont conduit au point où il s'agit de préciser le programme de notre projet.

2.

La question qui s'élève d'abord concerne la construction d'un galvanomètre normal; en suite il faudra considérer celle des galvanomètres destinés à l'usage du public; questions assez opportunes, assez utiles et assez graves pour ne pas désirer de les resoudre complètement en les soumettant à la discussion d'une réunion de personnes compétentes, qui en se prévalant des progrès les plus récents de la science et de la mécanique instrumentale, parviendront à trouver les moyens les plus sûrs pour satisfaire aux besoins scientifiques, et qui ne manqueront certainement pas de s'empresser à rendre ces moyens accessibles sous tous les rapports, au public qui s'intéresse vivement à la réalisation du projet en question.

Abordons la question en examinant les balances galvanométriques.

Je dirai d'abord que je ne parle pas de la balance électro-magnétique, inventée par M. Becquerel père, et dont M. Lenz et moi, dans un travail commun publié en 1838 ont relevé les inconvénients[1]). En effet, en construisant cette balance d'après le plan de son auteur, on aura une balance à équilibre en partie labile; et en ne tenant pas compte de l'influence que les hélices elles-mêmes exercent sur le magnétisme des barreaux qui y plongent, on aura des observations affectées d'erreurs. J'ai plutôt en vue la balance décrite par M. Guillaume Weber[2]), dont je joins ici en appendice le dessin et la description, afin de donner une plus grande publicité au principe qui sert de base à sa construction. En effet, la balance en question pourra devenir extrêmement utile, si toutefois on réussit à lui donner une assez grande sensibilité et à imaginer des moyens mécaniques pour que l'observateur puisse ajouter lui même les poids pendant les observations et ramener ainsi le balan-

cier dans sa position primitive. Du reste en considération de l'usage que nous ferons de cette balance, même cette dernière condition n'est pas de rigueur. Les avantages que l'instrument en question présente, sont dus principalement à la possibilité de pouvoir se passer entièrement de l'emploi des barreaux aimantés, dont la force est toujours plus ou moins variable et sur lesquels le magnétisme terrestre, et même les hélices électro-magnétiques dont on se sert, exercent une influence plus ou moins prononcée. En remplaçant ces barreaux par des conducteurs de forme convenable, placés dans les conditions de proximité les plus propres et en dirigeant les courants de manière à donner lieu à des forces repulsives, ces forces sont exprimées par les poids employés à retablir l'équilibre et dont les racines carrées sont proportionnelles à la force des courants.

L'illustre auteur de cette balance, dont il a développé la théorie complète, n'a pas encore eu l'occasion d'en faire construire un exemplaire avec une précision suffisante, pour pouvoir l'employer aux mesures galvanométriques, qu'il avait en vue. Espérons qu'il n'y ait pas de difficultés imprévues et sérieuses qui s'opposeraient à l'usage de la balance en question, comme galvanomètre normal ou régulateur, et que M. Guillaume Weber, qui certainement a le plus d'expérience dans cette matière, ne refuse pas ses conseils éclairés et même son concours actif, pour remplir ce but. — On objectera peut-être que les balances électro-magnétiques en général ont, comme la boussole à sinus et comme celle à torsion, l'inconvénient de ne pas indiquer la force du courant immédiatement, mais en suite d'opérations préliminaires plus ou moins pénibles; cependant la balance de M. Weber n'étant destinée, dans le cas présent, qu'à vérifier et qu'à contrôler d'autres boussoles galvanométriques, qui y seront rapportées, son usage devient infiniment plus aisé. En effet, comme à cette intention, il ne s'agit pas de mesurer des courants donnés, mais de se procurer des courants à force quelconque, on n'a qu'à mettre sur le plateau de la balance des poids convenables, et qu'à ramener et maintenir constamment le balancier dans sa po-

sition horizontale, au moyen d'un Volt'agomètre interposé dans le circuit. L'observateur pouvant manier ce dernier instrument sans se déranger, fera ses observations avec toute la précision voulue, à une distance quelconque, au moyen d'une lunette et d'un miroir attaché au bras de la balance. Ajoutons, que les observations se faisant toujours dans la même position du balancier, les erreurs d'observation ne sont pas, comme dans la plupart des autres instruments galvanométriques, une fonction de la force du courant.

En faisant passer en revue les galvanomètres en usage, il se présente en premier lieu la grande variété d'instruments fondés sur un principe d'observation, employé avec tant de succès par feu M. Gauss et développé par une suite de travaux remarquables par M. Guillaume Weber de Göttingue. On sait, qu'au moyen des instruments en question, on est en mesure de faire les observations les plus délicates et les plus précises sur la force des courants; mais qu'en même temps ces observations sont resserrées dans des limites très étroites, et que le mode d'observation qu'on emploie exige des moyens qui ne sont accessibles qu'à peu de personnes. Quoiqu'en parlant de l'établissement d'un galvanomètre normal, cette dernière circonstance n'entre pas en considération, nous aimons néanmoins remettre la discussion des instruments en question jusqu'au moment où leur illustre auteur lui même y pourra prendre part

Pour ce qui concerne la boussole à sinus, nous n'en parlerons pas à cette occasion. On sait que son usage est très restreint et que les moyens proposés pour amplifier cet usage, ne font qu'introduire des erreurs dans les observations. En effet, en ne faisant passer à travers le multiplicateur qu'un courant dérivé, ces erreurs deviennent d'autant plus considérables, que les résistances des embranchements greffés sur le circuit principal, présentent une plus grande différence et que les courants qu'on veut mesurer sont plus énergiques.

La boussole à torsion est sujette à d'autres inconvénients, dont nous ne signalerons que l'influence que les changements

de température et l'usage prolongé exercent sur le coefficient de torsion du fil métallique auquel l'aiguille est suspendue.

Les boussoles galvanométriques les plus en usage, sont comme on sait, celles à cadre prismatique. En cas qu'on veut s'en servir pour mesurer la force des courants, on ne le peut sans une graduation préliminaire qui exprime pour chaque degré de déviation la force du courant qui lui répond. Cette graduation se fera comme nous l'avons dit, le mieux à l'aide d'un instrument normal, dont la loi est connue, ou à l'aide de deux autres méthodes, dont l'une a été employée par moi même[3]) et l'autre par feu M. Nervander de Helsingfors qui s'en est servi le premier, pour vérifier la boussole à tangentes qu'il avait inventée[3]). Ajoutons, que cette dernière méthode fut plus tard employée et amplifiée par M. Poggendorff de Berlin[4]). Du reste quelle que soit la méthode qu'on emploie à leur graduation, les boussoles en question ont le grave inconvénient, que cette graduation n'est pas, pour ainsi dire, assez stable et que tout le travail qu'elle exige, doit de temps en temps être entièrement refait. En effet, à cause de la proximité dans laquelle les tours du multiplicateur se trouvent à l'aiguille et des trop grandes dimensions de cette dernière, en comparaison de celles du multiplicateur, chaque changement accidentel, soit dans la hauteur de suspension de l'aiguille, soit dans la distribution de son magnétisme, soit enfin dans l'intensité de la partie horizontale du magnétisme terrestre, exerce une influence trop prononcée sur la relation entre les forces et les déviations c.-à-d. sur la valeur de la graduation de l'instrument, pour qu'un observateur consciencieux puisse lui accorder beaucoup de confiance. Quelle immense perte de temps, que d'être obligé, avant de faire une série d'observations, d'entreprendre encore un travail fastidieux pour soumettre la graduation de son instrument à une vérification préalable!

Il n'en est pas ainsi des boussoles dont la loi est connue c.-à-d. des boussoles à tangentes où pour la plupart, l'influence des variations dont nous venons de parler, se fait infiniment moins valoir et dont la vérification n'exige à la ri-

gueur qu'une seule observation de contrôle. Cependant tout le monde sait que les boussoles à tangentes ne répondent pas rigoureusement à leur dénomination. Ce n'est qu'entre certaines limites que nous discuterons plus tard, et qui dépendent de la précision qu'on veut donner aux mesures, que la loi des tangentes subsiste, ou, ce qui revient au même, que les autres membres de la série qui exprime la loi complète, peuvent être négligés, en ne tenant compte que du premier.

3.

La première boussole à tangentes date de 1835 et fut inventée par feu M. Nervander de Helsingfors, savant eminemment distingué, dont la mort prématurée fut une des plus regrettables pertes pour la science. Une seconde boussole à tangentes, qui doit son origine au même auteur, n'a jamais pu être décrite par lui-même. D'après des renseignements verbaux, j'en fis construire environ en 1838, le premier exemplaire. M. Nervander prit part lui-même à la vérification de cet instrument dont je me servis ensuite dans plusieurs de mes recherches. Plus tard M. Lenz a publié la description et le dessin de cet instrument. Cependant pour le moment nous ne parlerons ni de ces deux boussoles à tangentes, ni de celles de MM. Pouillet et Weber, non plus que de celle construite pour un but spécial par M. Buff de Giessen [5]). Nous nous arrêterons plutôt à la boussole à tangentes, inventée par M. Gaugain, dont M. Bravais a développé la théorie complète [6]), qui jusqu'à présent n'a pas encore été vérifiée par une suite d'observations aussi précises qu'il le faudrait.

On voit par l'esquisse de la boussole en question (voir l'appendice) que les fils des multiplicateurs dont elle consiste, sont enroulés sur deux cônes tronqués, dont la génératrice commune passe par le centre de l'aiguille aimantée et dont il est de rigueur qu'elle forme avec l'axe horizontale des cônes un angle dont la tangente $= 2$. Ajoutons que ces deux cônes tronqués sont placés l'un à l'est, l'autre à l'ouest du méridien magnétique.

En désignant par i l'intensité du courant, par M l'intensité de la force horizontale du magnétisme terrestre, par R le rayon des circuits circulaires dont les centres sont placés, comme nous l'avons dit, à une distance $= \frac{1}{2} R$ du centre de l'aiguille; par l la demi-longueur de cette aiguille ou plutôt la demi-distance de ses pôles, par φ l'angle de déviation, nous aurons en ne tenant compte que des termes en $\frac{l^4}{R^4}$ et en négligeant les puissances plus élevées de cette fraction :

II. $$i = 0{,}22243\, M R \operatorname{tang} \varphi \left\{1 + 0{,}432 \frac{l^4}{R^4} [1 - 14 \sin \varphi^2 (1 - \tfrac{3}{2} \sin \varphi^2)]\right\}$$ *)

Au moyen de cette formule on peut facilement calculer une table des corrections pour s'en servir, en cas qu'il ne soit pas permis de s'arrêter aux simples tangentes.

Discutons la valeur du membre affecté par $\frac{l^4}{R^4}$ de cette équation, et mettons $\Delta = 0{,}432 \frac{l^4}{R^4} (1 - 14 \sin \varphi^2 + 21 \sin \varphi^4)$. En prenant les sinus sur l'axe des abscisses, le lieu des Δ ou des corrections à faire, sera représenté par une courbe du 4me degré, coupant l'axe des abscisses en quatre points, correspondants aux valeurs: $\sin \varphi = \pm \sqrt{\frac{1}{2}} \pm \sqrt{\frac{1}{2}}$ ou $\pm \sin 27^\circ 5'$ et $\pm \sin 49^\circ 55'$ et ayant trois maxima correspondants aux

---

*) Nous signalerons une erreur qui s'est glissée dans les développements de M. Bravais (Comptes-Rendus, T. XXXVI, p. 193). En partant de la formule p. 195

$$M \operatorname{tang} \varphi = \frac{2\pi R^2 i}{\rho^3} \left\{1 - \frac{3l^2}{2\rho^2} + \left(\frac{15 l^2}{4\rho^4} - \frac{105 l^4}{16 \rho^6}\right)(a^2 + 4b^2) + \left(\frac{945 l^4}{64 \rho^8} - \frac{3465 l^6}{128 \rho^{10}}\right)(a^4 + 12 a^2 b^2 + 8 b^2)\right\}$$

et en remplaçant a par $R \cos \varphi$; b par $\frac{1}{2} R \sin \varphi$; ρ^2 par $\frac{5}{4} R^2 + l^2$, on parvient, en s'arrêtant aux membres en $\frac{l^4}{R^4}$, à la formule donnée dans le texte, et non pas à celle donnée p. 197 par M. Bravais

$$i = k \operatorname{tang} \varphi \left[1 + 6{,}048 \frac{l^4}{R^4} \left(\sin \varphi^2 (1 - \frac{3}{2} \sin \varphi^2)\right)\right].$$

valeurs: $\sin\varphi = 0$ et $\sin\varphi = \pm\sqrt{\frac{1}{3}} = \pm\sin 35^{\circ}16'$. En partant de $49^{\circ}55'$ les corrections changent de signe, de manière que pour une déviation de $56^{\circ}9'$ on aura la même correction mais de signe contraire que pour $35^{\circ}16'$. Dans ces deux cas nous avons :

$$\Delta = \pm 0{,}576\,\frac{l^4}{R^4}$$

et pour une déviation $\varphi = 85^{\circ}$:

$$\Delta = +0{,}725\,\frac{l^4}{R^4}$$

En mettant dans cette dernière équation successivement $\frac{l}{R} = \frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{1}{5}, \frac{1}{6}$ nous aurons $\Delta = 0{,}009;\ 0{,}003;\ 0{,}001;\ 0{,}0006$, de manière, qu'en s'arrêtant aux simples tangentes, on peut mesurer des courants correspondants à des déviations jusqu'à 85° sans commettre une erreur qui atteigne 1%, même si on ne donne au diamètre du circuit circulaire que trois fois la longueur de l'aiguille. D'après sa théorie la boussole Gaugain mérite, comme on voit, plus que tout autre instrument de cette espèce sa dénomination de boussole à tangentes. En mettant à sa construction tous les soins possibles, il est à espérer que cette théorie sera confirmée de même par l'expérience.

En se servant d'une boussole à tangentes, quelle que soit sa construction, il ne s'agit pas seulement de vérifier sa théorie, mais de se rendre compte de l'influence que les fautes possibles de l'observation des angles de déviation exercent sur la précision du résultat. Désignons par Δ cette faute d'observation et par f la fraction qui exprime l'erreur admise dans la mesure des courants, nous aurons

$$\frac{\operatorname{tang}(\varphi \pm \Delta)}{\operatorname{tang}\varphi} = f$$

ou $$\operatorname{tang}\varphi = \frac{f}{2\Delta(1\pm f)} \pm \frac{f}{2\Delta(1\pm f)}\sqrt{1 - \frac{4\Delta^2}{f^2}(1 \pm f)}$$

ou en négligeant les membres du second ordre

$$\operatorname{tang}\varphi = \frac{f}{2\Delta} \pm \frac{f}{2\Delta}\sqrt{1 - \frac{4\Delta^2}{f^2}}$$

formule qui nous montre que l'erreur admise doit toujours être au moins le double de la faute d'observation possible ou que $f > 2\Delta$. Cette formule nous sert en même temps à calculer les deux valeurs de tang φ et de déterminer ainsi les limites dans lesquelles l'erreur des mesures ne dépasse pas l'erreur admise. En développant et en s'arrêtant aux membres en $\frac{\Delta^2}{f^2}$ nous aurons pour ces limites :

$$\text{II.} \quad \begin{cases} \operatorname{tang} \varphi = \dfrac{\Delta}{f} \\ \operatorname{tang} \varphi_1 = \dfrac{f}{\Delta} - \dfrac{\Delta}{f} \text{ ou en mettant } \dfrac{\operatorname{tang} \varphi_1}{\operatorname{tang} \varphi} = m \\ \Delta = \dfrac{f}{\sqrt{m+1}} \end{cases}$$

formule qui n'est pas sans importance, dès qu'il s'agit de faire les dispositions nécessaires pour qu'une boussole à tangentes soit propre à l'usage spécial auquel elle est destinée. Supposons p. ex. qu'on admette 1% comme maximum d'erreur dans la mesure des courants et qu'on ait à faire à des courants, en proportion de 1 à 100, nous aurons $f = 0{,}01$ et $m = 100$, de là $\Delta = 0°3'{,}5$. Le mécanicien prendra donc ses mesures pour nous fournir un instrument, avec lequel nous serons en état d'observer les angles de déviation avec une précision de $3'{,}5$. En même temps nous serons tenus à ne faire nos observations qu'entre $5°41'$ et $84°17'$. Cependant pour compléter la construction de la boussole Gaugain, il nous faut encore une troisième condition, qui nous sert à déterminer le rayon du circuit circulaire, situé comme nous le savons, sur la surface de la bobine conique du multiplicateur, dont le plus petit rayon R est déterminé d'avance par la condition que $\frac{\mu}{R^4}$ soit une fraction négligeable. Donnons à la formule I. la forme abrégée

$$i = k R \operatorname{tang} \varphi.$$

Soit i_1 l'intensité d'un autre courant, qui en circulant dans le circuit R_1 donne à l'aiguille la même déviation φ, on aura

$$i_1 = k R_1 \operatorname{tang} \varphi$$

ou $$R_1 = R \frac{i_1}{i},$$

formule dont il est facile de remplir les conditions, en cas que $i_1 > i$; mais dès que $i_1 < i$, c.-à-d. dès qu'on exige de la boussole une plus grande sensibilité, on est obligé d'avoir recours à une multiplication des tours.

Désignons par δR l'épaisseur du fil enroulé sur les bobines coniques, nous aurons

$$i = k R \operatorname{tang} \varphi$$
$$i = k R (1 + \delta) \operatorname{tang} \varphi_1$$
$$i = k R (1 + 2\delta) \operatorname{tang} \varphi_2$$

enfin pour le $(1 + x)$ème tour

$$i = k R (1 + x\delta) \operatorname{tang} \varphi_x$$

en mettant $\operatorname{tang} \varphi + \operatorname{tang} \varphi_1 + \operatorname{tang} \varphi_2 \ldots\ldots + \operatorname{tang} \varphi_x = \operatorname{tang} \psi$, nous aurons

$$i \left(1 + \frac{1}{1+\delta} + \frac{1}{1+2\delta} \ldots\ldots \frac{1}{1+x\delta}\right) = k R \operatorname{tang} \psi$$

ou en mettant $i_1 = \frac{i \operatorname{tang} \varphi}{\operatorname{tang} \psi}$,

$$i_1 \left(1 + \frac{1}{1+\delta} + \frac{1}{1+2\delta} \ldots\ldots + \frac{1}{1+x\delta}\right) = k R \operatorname{tang} \varphi = i \text{ et}$$

III. $$1 + \frac{1}{1+\delta} + \frac{1}{1+2\delta} \ldots\ldots + \frac{1}{1+x\delta} = \frac{i}{i_1},$$

formule qui nous sert à calculer le nombre des tours du multiplicateur qui, parcourus par le plus faible courant i_1 donnent à l'aiguille la même déviation que le seul circuit R parcouru par le courant i. Toutefois il s'entend, que les angles de déviation observés au moyen de ce multiplicateur, ne doivent pas dépasser les angles φ et φ' dont les limites sont données par les expressions

$$\operatorname{tang} \varphi = \frac{1}{\sqrt{m+1}} \text{ et } \operatorname{tang} \varphi_1 = \frac{m}{\sqrt{m+1}} \text{ (voir II).}$$

Pour ce qui concerne le nombre des tours x, on pourra le trouver facilement par quelques essais de calcul ou en cas que ce nombre soit trop grand, au moyen de la formule

IV. $$\frac{1}{\delta}\log\text{ nat.}(x\delta+1)+\frac{1}{2}\left(\frac{1}{x\delta+1}+1\right)=\frac{i}{i_1},$$

formule qui donne des valeurs d'autant plus approchées de la somme entière de la série, que le nombre x est plus grand; du reste comme il ne s'agit ici que d'un calcul approximatif, cette formule suffira dans tous les cas. En effet, en mettant p. ex. $\delta=\frac{1}{100}$ et $x=10$, on aura par le calcul direct $\frac{i}{i_1}=10{,}486$ et par la formule abrégée $\frac{i}{i_1}=10{,}536$, d'où l'on peut conclure de suite, qu'il faudra employer 11 tours d'un fil de $\frac{R}{100}$ d'épaisseur, si l'on a à faire à des courants $i_1=\frac{1}{11}i$.

Les constantes d'une batterie quelconque, savoir sa résistance et sa force électro-motrice étant données, on pourrait très bien établir une équation entre ces constantes, l'épaisseur du fil et le nombre des tours, pour avoir les conditions du maximum d'effet du multiplicateur conique. Cependant ce problème, ne présentant aucun intérêt, ni dans les recherches scientifiques, ni dans les applications pratiques, il est inutile de s'en occuper. Il suffit de se conformer aux règles approximatives, établies par la loi de Ohm, c.-à-d. de prendre pour notre multiplicateur des fils plus minces ou plus gros, en tant que la résistance du circuit total est plus ou moins grande.

Les discussions auxquelles nous venons de soumettre la boussole à tangentes de M. Gaugain, font ressortir tous les avantages de cet instrument dont du reste la construction n'est pas tellement compliquée, que nos habiles artistes ne viennent bientôt à bout des difficultés que présentera peut-être la construction du premier exemplaire. Ces avantages, je ne les mets pas seulement dans la connaissance de la loi à laquelle la boussole en question est soumise, mais particulièrement en ce que la disposition de ses parties principales est pour ainsi dire obligée. Cette disposition n'admet

rien d'arbitraire; elle est rigoureusement prescrite par le but de l'instrument, but dont dorénavant on se rendra d'avance un compte exacte et qui est compris dans les deux conditions suivantes, savoir:

1° que l'instrument doit être propre à mesurer l'intensité des courants entre des certaines limites, ces limites étant exprimées en unités électro-chimiques,

2° que l'erreur des observations ne dépasse pas un certain maximum donné.

Quant aux autres galvanomètres, on a l'habitude de les construire par tâtonnement, de manière qu'on peut le considérer presque comme un heureux hazard s'ils remplissent les conditions que nous venons d'énoncer

Abstraction faite du coefficient k, dont la valeur dépend des variations accidentelles de la force du magnétisme terrestre et de la distribution du magnétisme dans l'aiguille même, coefficient qui ne varie pas plus d'un instrument à l'autre, que dans le même instrument examiné à différentes époques — la boussole de M. Gaugain peut être considérée sous un certain rapport comme un instrument absolu En effet, dès qu'on aura déterminé pour un instrument quelconque le nombre d'unités électro-chimiques, correspondant à telle ou telle déviation de l'aiguille, cette détermination sera valable pour tous les instruments de la même espèce, quel que soit le rayon et le nombre des tours du multiplicateur. En plaçant dans le même circuit la boussole à tangentes et la balance électro-magnétique, on pourra même déterminer par une seule observation les variations de la force horizontale du magnétisme terrestre, toutefois sous la condition, que l'aiguille soit confectionnée de manière à présenter le plus de stabilité possible dans la distribution de son magnétisme.

Pour ce qui concerne les boussoles destinées à l'usage du public, nous n'en parlerons pas dans le présent mémoire. Il ne sera, nous le croyons, pas difficile de réunir les suffrages à cet égard. Les boussoles à cadres prismatiques, gra-

duées, comme nous l'avons dit plus haut, ne devront pas être abolies mais réservées pour les cas qui nécessitent l'emploi d'instruments très sensibles ou qui ne réclament pas des mesures trop précises. Espérons du reste, qu'en s'efforçant à rendre la construction des boussoles de M. Gaugain aussi simple que possible, et en les construisant en grand nombre et d'après le même modèle, on parviendra à les confectionner non seulement avec une précision suffisante, mais aussi à un assez bas prix, pour qu'elles deviennent accessibles même au public industriel et aux fortunes modérées.

4.

Nous avons parlé plus haut, comme on se rappellera, des décompositions électro-chimiques et de la loi de Faraday Pour fixer les idées à ce sujet, il faut que nous entrions dans quelques explications plus détaillées. Disons d'abord que la loi de Faraday ne se réalise pas en pratique aussi facilement, qu'il le paraît. Nous sommes encore vainement à la recherche d'une substance décomposable par le courant ou d'un électrolyte qui remplisse les conditions de la loi en question, dans toutes les circonstances de décomposition qui peuvent se présenter et dont l'emploi ne soit accompagné, ni de beaucoup d'inconvénients, ni de beaucoup de difficultés. En plaçant dans le même circuit un nombre quelconque d'appareils de décomposition, à dimensions quelconques, il faudrait que, quelles que soient la densité du courant, la configuration des électrodes, la température et la concentration du liquide, les produits de la décomposition recueillis dans chaque appareil à part, soient exactement égaux en quantité, ou que les différences ne dépassent pas les limites des erreurs possibles des observations ou des pesées. Nous exigeons encore que le temps nécessaire pour recueillir une quantité de ces produits telle, qu'elle soit susceptible d'être pesée ou mesurée exactement, ne soit pas trop prolongé. Or, un pareil électrolyte nous sommes dans l'impossibilité de l'indiquer et il est même probable qu'il n'en existe pas.

Nous ne pouvons pas à cette occasion passer sous silence la prétendue qualité du courant, signalée le premier par M. Faraday[7]) et mise de nouveau sur le tapis, il y a quelques années, par d'autres physiciens, savoir la qualité qu'un courant d'une très faible intensité aurait, de pouvoir traverser un électrolyte sans le décomposer. Si cette assertion était confirmée même par une seule expérience concluante, il y aurait en effet beaucoup à rédire, sous le point de vue théorique, contre une unité de mesure basée sur les effets définis de la force électrolytique. Heureusement que jusqu'à l'heure qu'il est, on n'a pas encore réussi, quelle peine qu'on se soit donnée, d'engendrer des courants aussi faibles et d'aussi courte durée, qu'ils n'aient pas laissé des traces de leur passage à travers l'électrolyte, traces qui en effet sont souvent dissimulées, mais dont l'existence ne s'est jamais démentie. On sait quel rôle jouent à cet égard et la nature de l'électrolyte et les dimensions des électrodes.*)

Il est connu que par l'expression: intensité du courant, nous comprenons proprement la somme des intensités élémentaires en chaque point ou en chaque élément de la section transversale du circuit liquide ou métallique En comprenant par densité du courant, son intensité divisée par la surface totale ou en certain cas par la surface élémentaire de la dite section transversale, nous avons l'expression d'un facteur qui joue comme on sait, un rôle principal dans les procédés électro-chimiques, expression que nous n'avons pas hésité d'employer plus haut, sans explication préalable. En effet, en s'occupant de l'électro-métallurgie, on rencontre à chaque pas des phénomènes qui se

*) Mon savant collègue M. Zinine m'a parlé à cette occasion d'une très curieuse expérience à laquelle il avait assisté. Il s'agissait de l'arc lumineux de Davy produit sous l'eau entre deux pointes de charbon au moyen d'une très forte batterie de Bunsen. Cette expérience se fit sans que le moindre dégagement de gaz ait pu être remarqué. Or en apparence, un très énergique courant avait passé par l'eau sans le décomposer; cependant il est probable que dans ce cas, les particules d'eau ont été rejetées de côté, de manière que l'arc et les électrodes se trouvaient presque dans le vide.

rapportent à ces densités totales ou élémentaires, et qui de leur côté dépendent de la loi, assez peu éclaircie encore, de la distribution des courants dans les liquides. Pour le moment nous n'entrerons pas plus amplement dans cette matière. Il nous suffit d'y avoir attiré l'attention. En ne considérant, comme on a l'habitude de le faire, que les effets totaux, on peut bien des fois les trouver compromis par les effets locaux. A qui n'est-ce pas arrivé, d'avoir vu se déposer en même temps, sur le même cathode, du cuivre parfaitement cohérent, du cuivre pulvérulent et même de l'oxyde ou du protoxyde de cuivre?

En considération de ce que nous avons avancé, il ne s'agit dans ce moment que de se contenter d'un électrolyte, qui satisfasse aux conditions susmentionnées, dans des limites assez étendues. Supposons, pour fixer les idées, qu'on ait interposé dans le même circuit une boussole à tangentes et un électrolyte quelconque. En instituant une expérience, afin de déterminer l'effet électro-chimique qui correspond à une certaine déviation de l'aiguille, maintenue comme il s'entend au même degré pendant tout le temps de l'expérience, le résultat de cette expérience ne devient concluant et ne mérite de confiance qu'en tant que les produits de la décomposition du cathode et de l'anode sont exactement en proportion de leurs poids atomiques. Si en maintenant toujours l'aiguille au même degré de déviation, on peut dans certaines limites, changer la concentration du liquide, son degré d'acidulation, sa température, enfin les dimensions des électrodes, sans que les différences des résultats dépassent l'erreur admise, on conçoit que l'électrolyte sera d'autant plus propre à être employé comme unité de mesure, que ces limites présentent plus de latitude.

Le Voltamètre de Faraday dont nous nous sommes servis dans beaucoup de nos expériences, présente le grand avantage d'une économie de temps. Les expériences n'étant que de courte durée, elles peuvent être multipliées à volonté. Il sera facile de faire les dispositions nécessaires, afin de rendre les observations de cet instrument aussi précises que possible, et pour que les réductions des volumes des gaz

à la température et à la pression normales n'aient pas des difficultés. Cependant l'usage du Voltamètre en question a des inconvénients assez graves; le moindre en est la polarisation des plaques de platine qu'on emploie ordinairement et qui le rend assez difficile de maintenir, pendant les expériences un courant sujet à des changements souvent brusques, au même degré de force, même en se servant d'un régulateur. Mais ce qui s'oppose encore plus à l'usage du Voltamètre, c'est que ses indications ne peuvent être consit dérées qu'avec méfiance. C'est Faraday déjà qui a rélevé la circonstance qu'une partie des gaz dégagés, se dissout dans l'eau acidulée; à l'heure qu'il est tout le monde est d'accord, que la polarisation des électrodes doit être attribuée à la condensation d'une partie des gaz dégagés à la surface des électrodes; enfin nous avons fait connaître[8]) la considérable resorption des gaz qui a lieu sous l'influence des électrodes entièrement recouverts du liquide, resorption qui se fait remarquer immédiatement après la cessation de l'expérience et dont il est à supposer qu'elle a aussi lieu pendant l'expérience même. Toutes ces pertes sont cause, que deux Voltamètres interposés dans le même circuit, présentent rarement un parfait accord entre leurs indications et qu'ainsi la décomposition de l'eau ne pourra pas servir à la mesure exacte des courants. Cependant il y aurait encore à examiner, s'il n'y avait pas moyen d'obtenir des résultats plus stables, en élevant la température de l'eau acidulée servant d'électrolyte et en employant de feuilles de platine fondu comme électrodes, qui, selon l'observation de M. Sainte-Claire Deville[9]), auraient la qualité de n'effectuer que très imperceptiblement la combinaison d'un mélange d'oxygène et d'hydrogène.

La décomposition des substances fondues, quoiqu'elle présente beaucoup d'intérêt, est cependant entourée de trop de difficultés et sujette à l'influence de trop de circonstances secondaires, pour qu'on puisse espérer d'en obtenir des résultats assez exacts. Autant que nous savons, il en est resté là des premières expériences que M. Faraday avait instituées avec son habilité connue.

Plusieurs physiciens se sont occupés de la décomposition électrolytique des solutions neutres de nitrate d'argent, décompositions dont les résultats présentent, comme il paraît, beaucoup de regularité. Nous renvoyons à cet égard aux belles expériences de M. Buff[10]) de Giessen, expériences dont il est à regretter qu'elles n'aient pas été assez étendues et assez multipliées, d'autant plus que quelque faibles qu'aient été les différences entre l'augmentation du poids du cathode et la perte de l'anode, elles n'ont jamais manqué de se présenter en faveur de cette dernière.

Nous n'entrerons pas plus amplement dans cette matière importante. Dès qu'on aura reconnu les circonstances dans lesquelles l'électrolyse en question présente une regularité suffisante, on sera en mesure de donner aux Voltamètres à nitrate d'argent les dimensions les plus convenables. Cependant il est à recommander, particulièrement dans les cas où il s'agit de côter les Galvanomètres, de donner aux électrodes des surfaces à peu près proportionnelles aux intensités des courants. On y parviendra facilement en se procurant un certain nombre de ces Voltamètres, aussi égaux que possible dans leur construction et dans toutes leurs dimensions, et dont on disposera le nombre nécessaire, l'un à côté de l'autre, en branches symmétriques.

La force des courants étant mesurée par la décomposition électro-chimique du nitrate d'argent ou par une autre décomposition quelconque, il n'y a rien de plus facile que de réduire les résultats obtenus à la mesure arbitraire, qu'il nous plaira d'adopter comme unité normale. Ce n'est qu'une affaire de calcul, auquel la loi de Faraday sert de principe et dans lequel les poids atomiques entrent comme facteurs. Mais quelle que soit cette unité arbitraire, il est à désirer qu'elle soit fixée de commun accord et appuyée par l'autorité des corps savants, que ni l'amour propre national, ni celui des individus s'y mêle et qu'il n'y ait pas à part une unité électrique russe, française, anglaise ou à l'instar des échelles thermométriques une unité Weber, Pouillet, Jacobi, etc.

5.

Un des points les plus importants de la galvanométrie, c'est de fixer une unité, d'après laquelle les résistances des conduits seront mesurées. Nous espérons ne pas rencontrer beaucoup de difficultés à remplir cette tâche. En effet nos propres travaux[11]) et ceux de M. Weber[12]) ont donné la preuve, que les moyens d'observation dont nous disposons actuellement, le permettent de faire ces mesures avec toute la précision voulue; nous n'entrerons donc dans aucun détail à cet égard. Qu'on prenne un fil quelconque, qu'on le préserve autant que possible contre toute influence extérieure, qu'on le conserve avec la même sollicitude qu'on met à la conservation d'une toise normale, qu'on le rende enfin accessible à ceux qui en veulent prendre des copies; voilà notre étalon normal! auquel seront dorénavant rapportés directement ou indirectement tous les conduits, dont il importe de connaître la résistance. — Il y a une huitaine d'années que j'ai fait de mon propre chef[13]) une faible tentative quant à l'introduction d'une pareille unité de mesure, tentative que d'autres occupations ne m'ont pas permis de poursuivre, mais qui dans le temps fut accueillie avec empressement par plusieurs notabilités scientifiques. Il est connu qu'en suite de cette tentative M. Weber a fait la proposition, dont il a développé les principes dans un mémoire très savant[14]), savoir de rapporter la mesure des résistances ou du moins l'étalon normal à une mesure absolue. Nous ne pouvons pas être d'accord avec cette proposition, qui ne remplirait nullement le but que nous avons en vue; en outre cette proposition est fondée sur la loi de Ohm qu'il y a des raisons de laisser à cette occasion hors de jeu. En effet, la résistance dans le sens de M. Weber a pour expression une fraction, dont la force électromotrice est le numérateur et la force du courant le dénominateur, toutes les deux exprimées en mesure absolue, mesure dont nous sommes loin de contester la signification scientifique, mais dont l'usage rencontre beaucoup de difficultés pratiques. Tenons nous plutôt au fait simple et pal-

pable, que deux conduits présentent les mêmes résistances, si en les introduisant alternativement dans le même circuit, la force du courant n'en est altérée d'aucune manière.

Désignons par g, g_1 les poids de deux conducteurs métalliques de même longueur, divisés par leurs poids spécifiques; par r, r_1 leurs résistances mesurées d'après une unité quelconque; enfin par ϱ, ϱ_1 leurs coefficients de résistance, ou leurs résistances relatives ou spécifiques, nous aurons

$$\varrho : \varrho_1 = rg : r_1 g_1$$

Or en trouvant que ce coefficient de résistance ϱ tiré des expériences, varie non seulement d'un métal à l'autre, mais encore pour un et le même métal et même si l'on emploie les métaux dans l'état de plus parfaite pureté chimique, on est en droit de considérer la résistance comme une qualité dont la mesure accuse les plus insensibles différences, non seulement concernant l'état chimique, mais pas moins l'état moléculaire des métaux. D'un autre côté cette circonstance le rend difficile, impossible même, de vérifier les lois de la conductibilité des métaux avec une précision suffisante. Tous les calculs basés sur la supposition, que les résistances sont comme les longueurs des fils et réciproques de leur section transversale, ne peuvent être considérés que comme plus ou moins approximatifs. Cependant nous pouvons adopter en bonne conscience les propositions suivantes, confirmées comme elles le sont, par les expériences les plus concluantes et les plus précises, savoir:

1° que la résistance totale est égale à la somme des résistances partielles, et

2° que les résistances de différents embranchements métalliques d'un circuit étant r, r' r'' r'''... la résistance totale R de ces branches est exprimée par la formule

$$R = \frac{1}{\frac{1}{r} + \frac{1}{r_I} + \frac{1}{r_{II}} + \frac{1}{r_{III}} \ldots}.$$

En suite des considérations que nous venons de faire, nous le préférons de faire entièrement abstraction d'un étalon normal soi-disant naturel qui consisterait d'un fil de longueur et d'épaisseur données, confectionné d'un métal quelconque chimiquement pur. En cas qu'un pareil étalon normal se perdit par un accident quelconque, un autre fil semblable ne présenterait pourtant pas de garantie, quant à l'identité de sa résistance. On pourra donc prendre un étalon normal, tout à fait arbitraire et sans définition aucune, en faire de nombreuses copies, comparées directement et aussi exactement que possible avec l'original, du reste procéder de la même manière comme on le fait à l'égard des poids et mesures usuelles.

Dans mon mémoire sur le Volt'agomètre à mercure[15]) j'ai publié deux tables contenant les mesures des résistances faites sur 22 bobines et répétées à différentes époques dans le courant de deux années. Pendant les intervalles ces bobines ont servi continuellement à d'autres expériences, qui fexigeaient l'emploi des courants continus et discontinus les plus énergiques. L'accord parfait entre ces différentes mesures, dont il n'y a pas une seule qui dépasse la limite des erreurs d'observation, cet accord parfait peut nous tranquilliser sur la crainte que la résistance des fils puisse être altérée et avec lé temps et par l'usage. Toutefois nous recommandons la précaution, de ne pas employer quelque alliage, mais de l'argent aussi pur que possible pour en confectionner le fil de l'étalon normal et de n'y pas faire passer des courants trop énergiques et de trop longue durée.

6.

Quant à l'utilité de nos propositions, d'introduire pour la mesure des courants et des résistances des unités normales, auxquelles seront rapportés tous les instruments d'observation, elle est évidente. Nous ne dirons que quelques mots à ce sujet.

Pendant ma carrière de plus d'un quart de siècle, remplie non seulement par des recherches scientifiques sur le domaine de l'électricité et du magnétisme, mais pas moins

par des applications utiles de ces remarquables forces, applications de jour en jour plus étendues, et auxquelles nous avons contribué à donner le branle, j'ai eu souvent l'occasion de me dire, que j'aurais pu faire beaucoup plus, si j'avais pu disposer des moyens de mesure dans le genre de ceux que je propose. Il n'y a personne qui ait exploré le même terrain dans le but de la science ou dans celui des applications pratiques, qui ne soit obligé de se faire le même aveu. Nos propositions réalisées par le concours des hommes spéciaux et des corps savants, l'étude théorique et pratique des forces en question, prendra un tout nouveau élan.

Quoique la décomposition des corps par la voie électrochimique présente aux recherches des chimistes un champ fort étendu et fécond, il y en a jusqu'à présent fort peu qui aient sérieusement cultivé ce terrain. La raison en est facile à concevoir. Il s'agit dans ces analyses électrolytiques avant tout, d'avoir un terme de comparaison, un point de départ fixe pour s'éclaircir, aussi bien sur la nature des produits que sur leur quantité. Dans la plupart des cas, ces rapports étant variables avec l'intensité, ou plutôt avec la densité du courant, il s'agit non moins de se rendre compte à chaque instant de cette intensité. Si dans quelques occasions on s'était servi comme terme de comparaison, du Voltamètre à gaz ou même du Voltamètre à nitrate d'argent, ça n'a pas été sans en éprouver l'embarras, voire même l'insuffisance. En offrant aux chimistes de nouveaux moyens d'observation, propres à satisfaire immédiatement aux besoins mentionnés, nous rendrons à la science un service immense, et les conquêtes les plus utiles ne manqueront pas à se faire dans ce domaine en général et particulièrement dans celui de la chimie organique. A dater de cette époque l'électro-chimie sera devenue une science et l'électrolyse un tout puissant moyen de contrôle, non seulement quant aux formules des substances composées, mais non moins quant aux poids atomiques des corps simples.

Dans les procédés de la galvanoplastie on se sert quel-

quefois d'une bousole électro-magnétique comme galvanoscope, afin de ne pas tâter tout à fait dans l'obscurité et d'avoir au moins d'indications quelconques sur l'intensité plus ou moins grande et la constance du courant qu'on emploie S'il s'agit de connaître la quantité de cuivre précipité dans un certain temps, ou l'épaisseur de la couche déposée sur le moule, il n'y a pas d'autre moyen que de peser le moule avec son précipité après l'avoir retiré de son bassin et soigneusement essuyé; opération non seulement fastidieuse, mais le plus souvent préjudiciable à l'uniformité du précipité, qui malgré toutes les précautions qu'on prend, fait ordinairement voir sur ses arêtes ou bords autant de couches distinctives qu'il y avait d'interruptions du procédé. En cas que les dimensions du moule soient trop considérables, même cet expédient n'est plus praticable. Dorénavant toutes ces difficultés seront éludées. Par une seule observation du galvanomètre rapporté à l'unité électrolytique, par une simple opération de calcul, on se rendra compte à chaque instant, de la quantité de cuivre déposé, et en maintenant l'aiguille à une déviation constante au moyen d'un régulateur, on saura exactement le temps qu'il faudra laisser l'objet dans la cuve, pour lui donner l'épaisseur voulue. Quiconque s'est occupé des procédés de la galvanoplastie, saura apprécier toute la portée de nos propositions. Pourquoi du reste diviser en degrés le limbe du galvanomètre destiné à cet usage ? pourquoi ne pas le côter d'après les besoins pratiques, de manière que chaque division du cercle représente un certain poids de cuivre précipité en 24 heures p. ex.? Au moyen du régulateur on n'aura qu'à diriger l'aiguille directement sur le point du limbe calculé d'avance, pour être sûr qu'après un temps donné, le précipité aura atteint l'épaisseur voulue. Dans la plupart des industries, tout ce qui réclame les facultés de la pensée et de la reflexion, se trouve déplacé. On n'aime que ce qui est à la portée de tout le monde et ce qui peut se faire le plus machinalement possible. Il est donc à espérer que les galvanomètres gradués de cette manière rendront un grand service à l'industrie spéciale dont nous venons de parler.

En considération du prix élevé de l'or et de l'argent, l'industrie de la dorure et de l'argenture galvaniques, qui de jour en jour prend un plus grand développement, a plus besoin encore de s'emparer de nos moyens de mesure et de contrôle. S'il s'agit de dorer un objet quelconque au feu, le doreur consciencieux prend la quantité d'amalgame d'or nécessaire et fixe le prix de la dorure en proportion de la quantité d'or employé. Dans la dorure galvanique il est difficile et dans la plupart des cas presque impossible d'estimer même approximativement ou de vérifier par des pesées la quantité d'or précipité. Le fabriquant ne peut donc pas être consciencieux, même s'il le voulait; il se trouve dans l'alternative de léser le public ou de subir des pertes lui-même; il n'est pas douteux de quel côté il fera pencher la balance. Par l'introduction des galvanomètres gradués, l'importante industrie en question obtiendra plus de confiance aux yeux du public. D'un côté la fixation du prix de la dorure se fera d'après un principe et non arbitrairement; de l'autre, les produits eux-mêmes gagneront en uniformité, en solidité, en beauté, dès que l'intensité des courants employés à la dorure sera maintenue à un degré constant et proportionné à la surface des pièces à dorer, au titre de la solution d'or alcaline, à la température de cette solution.

Les télégraphes électriques présentent un champ non moins vaste à l'utilisation de nos galvanomètres.

Vous aurez une contrôle quant aux frais d'entretien des batteries qui servent à activer vos télégraphes.

Une base sur laquelle vous établirez votre jugement quant à la préference à donner à tel ou tel appareil récepteur, à telle ou telle machine magnéto-électrique ou d'induction, par laquelle vous voudrez remplacer vos batteries.

Vous vous rendrez compte en chaque instant des pertes que l'état d'isolation plus ou moins parfaite de vos conduits vous fera subir. Ces différences inévitables qui subsistent entre le courant primitif et le courant transmis, vous les exprimerez en nombres exacts.

Enfin les contrats que vous ferez avec l'entrepreneur auquel vous confierez l'établissement de vos lignes télégraphiques, seront dorénavant basés sur des conditions palpables et précises. Ni de l'un, ni de l'autre côté, vous aurez à craindre des chicanes ou des lésions.

Quant à l'application de l'électro-magnétisme au mouvement des machines, quiconque voudra poursuivre ce but, ne le pourra avec quelque succès que sous la contrôle de nos galvanomètres gradués ou normaux.

Nos unités de mesure unanimement reçues, la construction des batteries galvaniques, des machines magnéto-électriques ou d'induction ne manquera pas d'en éprouver une influence avantageuse. La comparaison des différentes dispositions qu'on donnera à ces appareils, se fera avec la plus grande facilité. Les expressions vagues employées jusqu'à présent, pour faire ressortir aux yeux du public l'avantage de telle ou telle disposition, seront remplacées par des nombres irrécusables. Les expériences ne seront plus arbitraires, mais dirigées de manière à conduire à des résultats intelligibles et précis.

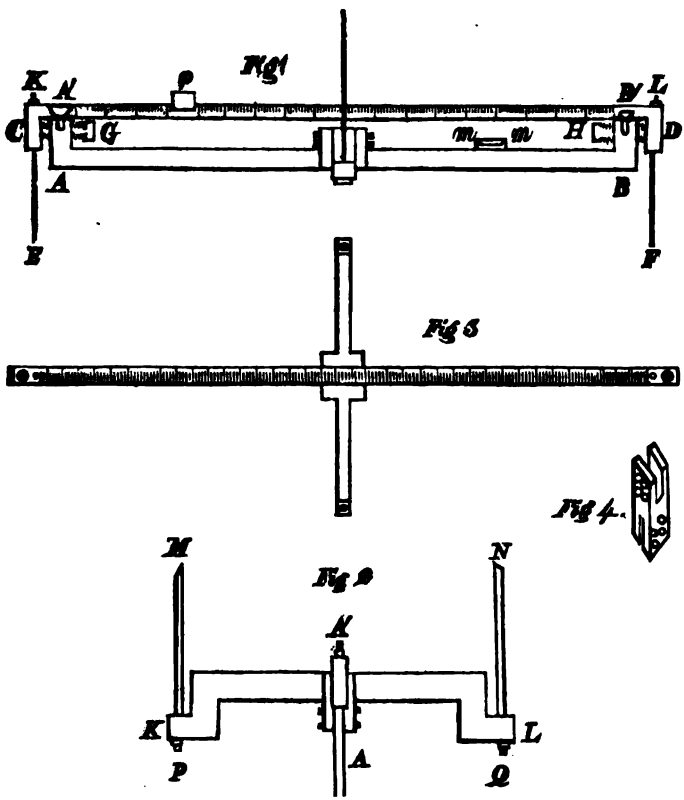
En ce qui concerne la formule de Ohm, nous sommes depuis longtemps d'avis, qu'elle ne donne que des résultats approximatifs, et qu'ainsi son usage doit être restreint aux applications pratiques. Au moyen des galvanomètres gradués tout le monde pourra à l'avenir trouver facilement et avec une précision suffisante les constantes qui entrent dans ces formules, et exprimer ces constantes en mesures intelligibles et généralement adoptées.

L'art de mesurer est l'arme la plus puissante que l'intelligence humaine ait créée pour pénétrer les lois de la nature et de soumettre ses forces à notre domination. Ce qui dans les circonstances et phénomènes est qualifié d'accidentel, ne l'est autant qu'il échappe aux mesures et aux observations. Point de science exacte, de science appliquée, point d'expérience sans mesures! De nouveaux moyens de mesure signalent un véritable progrès. La force de la vapeur qui a si immensement agrandi le module des facultés humaines — ce n'est que le manomètre ou quelque ap-

pareil analogue, qui en a rendu l'application possible. Les chemins de fer — l'immense économie de travail qui s'y fait, n'est que le résultat des mesures et d'expériences faites sur le coefficient de frottement en diverses circonstances. Si à l'heure qu'il est, le domaine de l'électricité et du magnétisme est encore restreint, les mesures que nous proposons ne manqueront sûrement pas de rendre ce domaine plus exploitable et d'en faire plus reculer les limites.

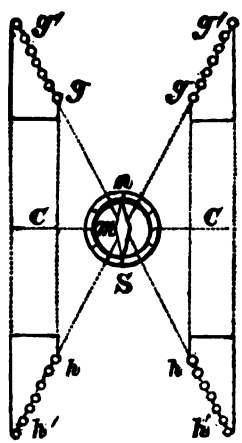
APPENDICE.

Description de la balance à ressort de M. Guillaume Weber.



Le fléau de cette balance consiste en une pièce *AB* fig. 1 et une traverse *KL* fig. 2 enchâssées, comme on le voit fig. 2 et 3 dans une espèce de gousse carrée bifurquée fig. 4. La traverse *KL* est suspendue à un châssis solide, par deux ressorts *M*, *N* qui peuvent être raccourcis ou allongés au moyen des vis *P* et *Q*. Au fléau *AB* et parallèlement avec lui est fixée une règle *A'B'* divisée en 100 ou en 1000 parties, et aux bouts de laquelle sont attachés les deux buttoirs *C* et *D*, qui portent les bassins de la balance suspendus aux deux ressorts *E*, *F*. En desserrant tant soit peu les deux vis à pression *A'*, *B'* on est à même de donner à la règle *A'B'* un mouvement longitudinal, afin d'équilibrer exactement les deux bras de la balance. Ce mouvement s'exécute aussi délicatement que possible, au moyen des deux vis micrométriques *G*, *H*; *mm* est un petit niveau à bulle d'air pour s'assurer de la position horizontale du balancier; *p* est un petit poids qui englissant le long de la règle *A'B'* portant l'échelle, peut être ainsi sousdivisé en 100 ou en 1000 parties En attachant à l'une des faces verticales du balancier un miroir plan et en faisant les observations à distance au moyen d'une lunette, on peut donner aux mesures toute la précision voulue.

Esquisse de la boussole Gaugain.



m est le centre de l'aiguille aimantée ss; $gg'hh'$ sont deux cônes droits tronqués, dont la génératrice $h'hmgg'$, passant par le centre de l'aiguille m, fait avec l'axe CC un tel angle gmC que tang $C = 2$. Les tours des fils gg', hh' sont enveloppés sur la surface des cônes.

—

Notes.

1) Bulletin scientifique publié par l'Académie Impériale des sciences de St. Pétersbourg, T. IV, p. 339 et 347.

2) Commentat. Soc. Reg. Scient. Goett. recent. Vol. VIII, Class. mathem. p. 89.

Weber's Abhandlungen über electrodynamische Maassbestimmungen, art. 17, p. 302.

3) Bulletin de la Classe phys.-mathém. de l'Acad. Imp. des sciences de St. Pétersbourg, T. VII, p. 4.

3*) Annales de Chimie et de Physique 55, p. 165.

4) Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie 56, p. 524.

5) Liebig's Annalen der Chemie 86, p. 1.

6) Annales de Chimie et de Physique (3) 38, p. 304.
Poggendorff's Annalen 88, p. 446.
Comptes Rendus, T. XXXVI, p. 193.

7) Faraday's Experimental Researches, Ser. VIII, art. 968.

8) Bulletin de la Classe phys.-math. T. VII, p. 161.

9) Annales de Chimie et de Physique, février 1856, p. 2.
Dingler's Polyt. Journal, Bd. 140, p. 438.

10) Liebig's Annalen der Chemie 85, p. 1.

11) Bulletin de la Classe phys.-math. T. VIII, p. 1.

12) Weber's Abhandlungen über electrodynamische Maassbestimmungen, p. 199.

13) Voir ibid.

14) Voir ibid.

15) Bulletin de la Classe phys.-math. T. VIII, p. 14, 15.

(Tiré du *Bull. phys.-mathém. T. XVI No. 6. 7.*)

$\frac{1}{13}$ Mai 1857.

Ueber die Metalloxyde; von A. Engelhardt.

§ 1. Man theilt die Säuren, wie allbekannt, in einbasische, zweibasische und dreibasische, je nachdem sie ein, zwei oder drei Atome Wasserstoff enthalten, welche durch Metalle oder zusammengesetzte organische Gruppen ersetzt werden können. Gerhardt bezieht diese Säuren auf folgende drei Typen: $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$ $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ $\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$, aus welchen sie, durch Ersetzung von ein, zwei und drei Atomen Wasserstoff, mit den entsprechenden Säureradikalen entstehen, so dass die allgemeinen Formeln für die Säuren folgende sind:

Für einbasische Säuren $\left.\begin{matrix}A'\\H\end{matrix}\right\}O_2$ worin A' das Radikal ist, welches H ersetzt.

Für zweibasische Säuren $\left.\begin{matrix}A''\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ worin A'' das Radikal ist, welches H_2 ersetzt.

Für dreibasische Säuren $\left.\begin{matrix}A'''\\H^3\end{matrix}\right\}O_6$ worin A''' das Radikal ist, welches H_3 ersetzt.

Die diesen Säuren entsprechenden Salze, Anhydride und Chlorverbindungen, werden, wie bekannt, durch folgende Formeln ausgedrückt:

Salze ..... $\begin{matrix}A'\\M\end{matrix}O_2$; $\begin{matrix}A''\\M_2\end{matrix}O_4$; $\begin{matrix}A'''\\M_2\end{matrix}O_6$.

Anhydride..... $\begin{matrix}A'\\A'\end{matrix}O_2$; $A''O_2$; $\begin{matrix}A'''\\A'''\end{matrix}O_6$.

Chlorverbindungen $A'Cl$; $A''Cl_2$; $A'''Cl_3$.

§ 2. Es ist ebenfalls bekannt, dass die Metalle sich in verschiedenen Verhältnissen mit Sauerstoff verbinden können und die Oxyde MO, MO_2, M_2O_3 geben. Diese Oxyde verbinden sich ihrerseits mit Wasser und Säuren, und geben Chlorverbindungen. Die Formeln dieser Verbindungen sind:

MO, HO;	MO_2, 2HO;	M_2O_3, 3HO.	
MOX;	MO_2, 2X;	M_2O_3, 3X	worin X die wasserfreie Säure ausdrückt.
MCl;	MCl_2;	M_2Cl_3.	

Diese Oxyde haben, gleich den Säuren, verschiedene Sättigungsgrade: der Unterschied besteht darin, dass die Säuren zu ihrer Sättigung verschiedene Mengen der Base, so wie die Basen verschiedene Mengen Säure bedürfen. Wenn die Säuren in einbasische, zweibasische und dreibasische eingetheilt werden, so müssten, dem entsprechend, die Oxyde in einsäurige, zweisäurige und dreisäurige eingetheilt werden. Die Entwickelung des Gesagten ist Gegenstand dieser Abhandlung.

§ 3. Die verschiedene Sättigungscapacität der Oxyde ist längst von den Chemikern beobachtet worden und die früheren Formeln drückten dieselbe gut aus. Es war angenommen worden, solche Salze, worin Säure und Base vollständig gesättigt sind, neutrale zu nennen; solche Salze, worin die Base nicht vollständig gesättigt ist, basische, und Salze, worin die Säure nicht vollständig gesättigt ist, saure zu nennen. Dieselben Benennungen gebrauchen wir auch jetzt.

In neuester Zeit haben Laurent und Gerhardt neue Formeln für Oxyde und Salze gegeben, wobei sie augenscheinlich die verschiedene Sättigungscapacität der Oxyde ausser Acht liessen, weil sie alle Oxyde auf einen Typus bezogen. — Die Oxyde MO, MO_2, M_2O_3 und deren entsprechende Hydrat-Verbindungen, Salze und Chlorverbindungen werden, wie bekannt, von Laurent und Gerhardt durch folgende Formeln ausgedrückt.

Typus $\begin{matrix}H\\H\end{matrix}O_2$

$\begin{matrix}M\\H\end{matrix}O_2$ $\quad$ $\begin{matrix}M^1/_2\\H\end{matrix}O_2$ $\quad$ $\begin{matrix}M^2/_3\\H\end{matrix}O_2$

$\begin{matrix}M\\A'\end{matrix}O_2$ $\quad$ $\begin{matrix}M^1/_2\\A'\end{matrix}O_2$ $\quad$ $\begin{matrix}M^2/_3\\A'\end{matrix}O_2$

Typus HCl

MCl. $\quad$ $M^1/_2Cl.$ $\quad$ $M^2/_3Cl$

worin M, $M^1/_2$ und $M^2/_3$ Wasserstoff substituiren. Da nun ein und dasselbe Metall verschiedene Oxyde bilden kann, so ist es zulässig, dass das Metall verschiedene Aequivalente haben kann, d. h. 1 Atom H kann durch verschiedene Mengen Metall substituirt werden.

Die Formeln von Laurent und Gerhardt sind ihrer Einfachheit wegen sehr zweckmässig, doch zeigen sie in der Beziehung einen Mangel, dass sie nicht die hauptsächliche Reaktion ausdrücken, die die einen Oxyde von den andern unterscheidet, d. h. ihre Sättigungscapacität.

§ 4. Unter den organischen Verbindungen existiren Körper, welche die Rolle der anorganischen Basen spielen: solche Körper sind bekanntlich die Alkohole [1]). — Bis jetzt waren nur einsäurige Alkohole bekannt, welche den Oxydulen entsprechen und man hat sie auf denselben Typus H_2O_2 bezogen, da man glaubte, dass der Wasserstoff durch eine zusammengesetzte organische Gruppe ersetzt werde, welche die Rolle eines Metalls spielt, und zwar.

$\begin{matrix}H\\H\end{matrix}O_2$ $\quad$ $\begin{matrix}M\\H\end{matrix}O_2$ $\quad$ $\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}O_2$

In neuester Zeit hat man ebenfalls zweisäurige und dreisäurige Alkohole entdeckt, die sich auf die Typen:

$\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}O_4$, $\quad$ $\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}O_6$

1) Es versteht sich von selbst, dass hieher nicht die Alkaloide gerechnet werden, welche dem Ammoniak ähnliche organische Basen sind.

beziehen, aus denen durch Substitution von H_2 und H_3 mittelst zusammengesetzter Radikale entstehen:

z. B. $\begin{matrix}C_4H_4\\H_2\end{matrix}O_4$; $\begin{matrix}C_6H_5\\H_3\end{matrix}O_6$.

Diese einsäurigen, zweisäurigen und dreisäurigen Alkohole verhalten sich zu einander wie einbasische, zweibasische und dreibasische Säuren und enthalten gleich diesen ein, zwei oder drei Atome Wasserstoff, welche bei der Copulirung sich abzuscheiden fähig sind.

§ 5. Aehnlich dem, wie die einsäurigen Alkohole den mineralischen Oxydulhydraten entsprechen, so entsprechen die mineralischen Oxydhydrate den zwei- und dreisäurigen Alkoholen; und zwar: die Oxydhydrate MO_2, $2HO$ den zweisäurigen Alkoholen, die Oxydhydrate M_2O_3, $3HO$ aber den dreisäurigen Alkoholen, d. h. sie entsprechen den Typen $\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}O_4$ und $\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}O_6$, in welchen H_2 und H_3 von dem metallischen Radikal unzertrennlich vertreten werden.

Folgende Tabelle macht diese Beziehungen augenscheinlich:

Die Typen.....	$\begin{matrix}H\\H\end{matrix}O_2$	$\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}O_4$	$\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}O_6$
Die Alkohole...	$\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}O_2$	$\begin{matrix}C_4H_4\\H_2\end{matrix}O_4$	$\begin{matrix}C_6H_5\\H_3\end{matrix}O_6$
Die Oxydhydrate	$\begin{matrix}M'\\H\end{matrix}O_2$	$\begin{matrix}M''\\H_2\end{matrix}O_4$	$\begin{matrix}M'''\\H_3\end{matrix}O_6$

worin M' ein metallisches Radikal ist, welches H ersetzt.

„ M'' „ „ „ „ „ H_2 „

„ M''' „ „ „ „ „ H_3 „

Die Radikale $M'M''M'''$ entsprechen augenscheinlich den Radikalen $A'A''A'''$ der einbasischen, zweibasischen und dreibasischen Säuren.

Hier folgen einige Beispiele verschiedener Oxydhydrate:

Einsäurige Oxydhydrate[2]). $\begin{matrix}K\\H\end{matrix}O_2$, $\begin{matrix}Ca\\H\end{matrix}O_2$ etc.

Hier wird H von K, Ca substituirt.

---

2) $M' = K$, Ca u. s. w.

Zweisäurige Oxydhydrate [3]) $\begin{matrix}Pt\\H_2\end{matrix}O_4$. $\begin{matrix}Sn\\H_2\end{matrix}O_4$.

Hier werden H_2 von Pt und Sn substituirt.

Dreisäurige Oxydhydrate [4]) $\begin{matrix}Al_2\\H_3\end{matrix}O_6$, $\begin{matrix}Cr_2\\H_3\end{matrix}O_6$, $\begin{matrix}Fe_2\\H_3\end{matrix}O^6$.

Hier werden H_3 von Al_2, Cr_2, Fe_2 substituirt.

§ 6. Ebenso, wie die Säuren Anhydride geben, eben solche Anhydride geben die Alkohole und die mineralischen Oxydhydrate. Diese Anhydride der Oxydhydrate — wasserfreie Oxyde — werden durch ähnliche Formeln ausgedrückt, wie die Anhydride der Säuren, und zwar:

Die Typen	$\begin{matrix}H\\H\end{matrix}O_2$	H_2O_2	$\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}O_6$.
Die Anhydride der Säuren	$\begin{matrix}A'\\A'\end{matrix}O_2$	$A''O_2$	$\begin{matrix}A'''\\A'''\end{matrix}O_6$.
Die wasserfreien Oxyde ..	$\begin{matrix}M'\\M'\end{matrix}O_2$	$M''O_2$	$\begin{matrix}M'''\\M'''\end{matrix}O_6$.

Zum Beispiel:

Wasserfreie einsäurige Oxyde. . $\begin{matrix}K\\K\end{matrix}O_2$, $\begin{matrix}Ca\\Ca\end{matrix}O_2$ etc.

Wasserfreie zweisäurige Oxyde PtO_2, SnO_2.

Wasserfreie dreisäurige Oxyde. $\begin{matrix}Al_2\\Al_2\end{matrix}O_6$, $\begin{matrix}Cr_2\\Cr_2\end{matrix}O_6$, $\begin{matrix}Fe_2\\Fe_2\end{matrix}O_6$.

§ 7. Durch Substitution des Wasserstoffs in den Oxydhydraten durch andere Metalle entstehen gemischte Oxyde, welche den gemischten Aethern ähnlich sind (*Aetheres mixti*).

Einsäurige Oxyde....	$\begin{matrix}M'\\N\end{matrix}O_2$		
Zweisäurige Oxyde ..	$\begin{matrix}M''\\NH\end{matrix}O_4$	$\begin{matrix}M''\\N_2\end{matrix}O_4$	
Dreisäurige Oxyde...	$\begin{matrix}M'''\\N\\H_2\end{matrix}O_6$	$\begin{matrix}M'''\\N_2\\H\end{matrix}O_6$	$\begin{matrix}M'''\\N_2\end{matrix}O_6$

3) $M'' = Pt, Sn$.
4) $M''' = Al_2, Cr_2, Fe_2$.

worin N das Metall ausdrückt, welches ein Atom H substituirt, z B.

$$\left.\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}Al_2\\K\\H_2\end{array}\right\} O_6\ (Al_2O_3, KO, 2HO)\\ \left.\begin{array}{l}Sn\\K\\H\end{array}\right\} O_4 + 2aq.\ (SnO_2, KO, 3HO)\end{array}\right\} \text{sind Verbindungen solcher Art.}$$

§ 8. Durch Substitution des Wasserstoffs der Oxydhydrate mit Säureradikalen entstehen Salze: durch vollständige Substitution neutrale, durch unvollständige Substitution basische; ähnlich dem, wie bei vollständiger Substitution des Wasserstoffs der Säuren sich neutrale, und bei nicht vollständiger Substitution sich saure Salze bilden. Die Salze, welche durch Substitution des Wasserstoffs in den Oxydhydraten durch die Radikale der einbasischen Säuren entstehen, werden folgende Formeln haben:

Die Salze der einsäurigen Oxyde: $\begin{matrix}M'\\A'\end{matrix} O_2$

Die Salze der zweisäurigen Oxyde:

basische ..... $\begin{matrix}M''\\H\\A'\end{matrix} O_4$

neutrale ..... $\begin{matrix}M''\\A'_2\end{matrix} O_4$

Die Salze der dreisäurigen Oxyde:

basische ..... $\begin{matrix}M'''\\H_2\\A'\end{matrix} O_6$, $\begin{matrix}M'''\\H\\A'_2\end{matrix} O_6$.

neutrale ..... $\begin{matrix}M'''\\A'_3\end{matrix} O_6$.

Mit den zweibasischen und dreibasischen Säuren werden die Oxyde ebenfalls verschiedene Salze geben: neutrale, basische und saure, deren Formeln ähnlich den vorigen ausgedrückt werden. — Die Reaktion der doppelten Zersetzung der Säuren und der Oxyde unter einander werden wir

der Anschaulichkeit wegen durch die Einwirkung der Chlorverbindungen auf die wasserhaltigen Verbindungen ausdrücken. Wenn die Chlorverbindung der Säure oder des Oxyds auf die wasserhaltige Verbindung einwirkt, dann verbindet sich das Chlor mit dem Wasserstoff und scheidet sich als Salzsäure aus und die Rückstände verbinden sich darauf zur Bildung des Salzes des Wassertypus. Hiebei erhält man, je nach der Qualität und Quantität des als HCl ausgeschiedenen Wasserstoffs, ein neutrales, saures oder basisches Salz.

Gesetzt, dass Al_2Cl_3 (der Typus H_3Cl_3) auf $2\left(\begin{matrix}S_2O_4\\H_2\end{matrix}O_4\right)$ einwirkt, so entsteht ein saures Salz.

$$2\left\{\begin{matrix}S_2O_4\\H_2\end{matrix}O_4\right\} + Al_2Cl_3 = 3ClH + \underbrace{\left.\begin{matrix}(S_2O_4)^2\\Al_2\\H\end{matrix}\right\}O_8}_{\text{saures Salz.}} = \left.\begin{matrix}S_2O_4\\Al_2{}^1/_2\\H^1/_2\end{matrix}\right\}O_4$$

In diesem sauren Salze kann H durch Metalle, z. B. Kalium, ersetzt werden; es entsteht alsdann das Salz

$$\left.\begin{matrix}(S_2O_4)^2\\Al_2\\K\end{matrix}\right\}O_8 \text{ (Alaun)} = \left.\begin{matrix}S_2O_4\\Al_2{}^1/_2\\K^1/_2\end{matrix}\right\}O_4.$$

Wenn aber $S_2O_4Cl_2$ auf $\begin{matrix}Al_2\\H_3\end{matrix}O_6$ einwirkt, so erhält man ein basisches Salz

$$S_2O_4Cl_2 + \begin{matrix}Al_2\\H_3\end{matrix}O_6 = 2HCl + \underbrace{\left.\begin{matrix}Al_2\\H\\S_2O_4\end{matrix}\right\}O_6}_{\text{basisches Salz}^5).}$$

Wenn endlich $3\,(S_2O_4Cl_2)$ auf $2\left(\begin{matrix}Al_2\\H_3\end{matrix}O_6\right)$ einwirkt, oder $2Al_2Cl_3$ auf $3\left(\begin{matrix}S_2O_4\\H_2\end{matrix}O_4\right)$ einwirkt, so entsteht in beiden Fällen ein und dasselbe neutrale Salz.

$$\left.\begin{matrix}(Al_2)^2\\(S_2O_4)^3\end{matrix}\right\}O_{12} \text{ (schwefelsaure Thonerde)} = \left.\begin{matrix}Al_2\\(S_2O_4)^3/_2\end{matrix}\right\}O_6.$$

5) Der Typus des Salzes hängt von dessen Eigenschaften ab: ein saures Salz bezieht sich auf den Typus der Säure, ein basisches und neutrales Salz auf den der Base.

Solche Formeln sind nicht so einfach wie die Formeln Gerhardt's, doch sind sie, meiner Ansicht nach, darum vorzuziehen, weil sie die chemischen Eigenschaften der Körper, so wie die Haupt-Reaktionen, welche die Oxyde unterscheiden, ausdrücken.

§ 9. Die Chlorverbindungen der Oxyde, entsprechen den Chloranhydriden der Säuren, und werden durch die Formeln ausgedrückt:

Typen	HCl,	H_2Cl_2,	H_3Cl_3.
Chlorverbindungen	M'Cl,	$M''Cl_2$,	$M'''Cl_3$.

Zum Beispiel:

Die Chlorverbindungen

der einsäurigen Oxyde: KCl, CaCl u. s. w.
der zweisäurigen Oxyde: $PtCl_2$, $SnCl_2$
der dreisäurigen Oxyde: Al_2Cl_3, Cr_2Cl_3, Fe_2Cl_3.

Bei der Copulation der Oxyde $\begin{matrix} M'' \\ H_2 \end{matrix} O_4$ und $\begin{matrix} M''' \\ H_3 \end{matrix} O_6$ mit HCl können noch Zwischenverbindungen sich bilden, welche wegen der unvollständigen Abscheidung des Wasserstoffs entstehen; es können namentlich folgende Körper gebildet werden:

$$\begin{matrix} M'' \\ H \\ Cl \end{matrix} O_2; \qquad \begin{matrix} M''' \\ H_2 \\ Cl \end{matrix} O_4; \qquad \begin{matrix} M'' \\ H \\ Cl_2 \end{matrix} O_2.$$

Hierher gehört z. B. die Verbindung $2Cr_2Cl_3$, Cr_2O_3, 9HO, deren Formel ist:

$$\left.\begin{matrix} Cr_2 \\ H \\ Cl_2 \end{matrix}\right\} O_2 + 2aq.$$

In der organischen Chemie sind entsprechende Verbindungen bekannt, z. B. für Glycerin. Entsprechende Verbindungen für Säuren sind ebenfalls bekannt, z. B.

$2SO_3$, HCl ist eine Verbindung dieser Art $\left.\begin{matrix} S_2O_4 \\ H \\ Cl \end{matrix}\right\} O_2$.

§ 10. Es ist bekannt, dass Phosphorsäure (dreibasische), indem sie H_2O_2 verliert, in einbasische übergeht und zwar: $\overset{PhO_2}{H_3}O_6$ giebt $\overset{PhO_2}{H}O_4$ (der Typus H_4O_4, worin PhO_2 3H ersetzt). Aehnliche Verbindungen können Oxyde $\overset{M'''}{H_3}O_6$ geben und zwar:

$$\overset{M'''}{H_3}O_6 \text{ giebt } \overset{M'''}{H}O_4,$$

woraus durch Substitution von H mittelst eines Metalls die Verbindung $\overset{M'''}{N}O_4$ entstehen kann.

Die Oxyde

$\overset{Al_2}{Mg}O_4$ (Al_2O_3MgO), $\overset{Fe_2}{Fe}O_4$ (F_2O_3FeO), $\overset{Cr_2}{Fe}O_4$ (Cr_2O_3FeO)

sind Verbindungen solcher Art.

§ 11. Bei solcher Ansicht dieses Gegenstandes darf man annehmen, dass ein und dasselbe Metall verschiedene Mengen Wasserstoff substituiren, verschiedene Aequivalente haben kann. Z. B in $\overset{Pt}{H}O_2$ und $\overset{Pt}{H_2}O_4$ wird H und H_2 von Pt ersetzt Dasselbe kommt in der organischen Chemie vor, wo ebenfalls die Radikale einer und derselben Zusammensetzung verschiedene Mengen Wasserstoff ersetzen können, z. B. in $\overset{C_6H_5}{H}O_2$ und $\overset{C_6H_5}{H_2}O_4$ wird H und H_2 durch C_6H_5 ersetzt.

St. Petersburg, den 4 April 1857.

(Aus dem *Bull. phys.-math. T. XVI No. 17.*)

$\frac{15}{27}$ Mai 1857.

Ueber die Bildung von Glauberit auf nassem Wege und über ein zweites Doppelsalz aus schwefelsaurem Natron und schwefelsaurem Kalke; von J. FRITZSCHE.

Beim Abdampfen der Lösung des Rückstandes von der Bereitung der Salzsäure nach der von Gregory vorgeschlagenen vortrefflichen Methode[1]) beobachtete ich die Ausscheidung eines in feinen prismatischen Nadeln kristallisirten Produktes, welches, unter dem Mikroscope betrachtet, grosse Aehnlichkeit mit Gypskristallen zeigte. Als ich jedoch diese Kristalle unter dem Mikroscope mit Wasser zusammenbrachte, fand ich sogleich, dass sie keinesweges Gyps seien, sondern diesen nur als Bestandtheil enthalten; sie lösten sich nämlich allmälig auf, noch ehe aber ihre Auflösung vollendet war, bildeten sich schon in ihrer nächsten Nähe neue Kristalle und diese wuchsen eben so schnell als jene verschwanden, bis nach wenigen Augenblicken der ganze Process vollendet war, und nun keine Veränderung mehr eintrat. Die neuen Kristalle, ebenfalls Prismen, und zwar theils einzelne, theils bündelförmig oder sternförmig gruppirte, liessen sich schon durch die sehr häufigen charakteristischen Zwillinge als Gypskristalle erkennen und erwiesen sich auch bei der chemischen Untersuchung als solche; aus der Auflösung aber kristallisirte beim Eintrocknen schwefelsaures Natron und ich hatte es also mit einer Doppelverbindung von schwefel-

1) Ann. d. Ch. u. Ph. XLI. p. 375.

saurem Natron mit schwefelsaurem Kalke zu thun. Da nun, wie man aus H. Rose's Untersuchungen über den Glauberit [2]) ersieht, eine solche Verbindung auf nassem Wege darzustellen bisher nicht gelungen war, habe ich mich bemüht die Zusammensetzung der von mir erhaltenen auszumitteln. Dass die Analyse keine genauen Resultate geben konnte, geht schon aus der Unmöglichkeit hervor, so feine Kristallnadeln, welche sich bei der Berührung mit Wasser zersetzen, mechanisch von aller anhängenden Mutterlauge zu trennen; um dies aber doch möglichst vollständig zu erreichen habe ich sie nach dem Einsaugen der Mutterlauge durch mehrmals erneutes Fliesspapier mit Alcohol angefeuchtet, und dann zwischen Fliesspapier gerieben bis dieses keine Feuchtigkeit mehr von ihnen aufnahm, wodurch ich ein trockenes Präparat von unveränderten Eigenschaften erhielt, welches auf folgende Weise analysirt wurde. 1,000 Grm. wurde bei + 180° C. getrocknet und verlor dabei 0,080 Grm. oder 8 p. C. Wasser; bei weiterem Erhitzen fand nun kein Gewichtsverlust mehr statt. Die rückständigen 0,920 Grm wurden mit Wasser übergossen und nach vollkommener Zersetzung der ausgeschiedene Gyps auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und geglüht; er wog 0,225 Grm. Die vom Gyps abfiltrirte Lösung wurde zuerst mit oxalsaurem Ammoniak gefällt, wodurch 0,050 Grm. kohlensaurer Kalk erhalten wurde; diese entsprechen 0,068 schwefelsaurem Kalke, dessen Gesammtmenge also 0,293 Grm. oder 29,3 p. C. betrug. Aus der vom oxalsauren Kalke abfiltrirten Flüssigkeit wurde die Schwefelsäure durch Baryt gefällt, und 1,157 Grm. schwefelsaurer Baryt erhalten, welcher 0,397 Grm. Schwefelsäure entspricht; nach Abzug von 0,040 Schwefelsäure für den in der Auflösung als schwefelsaures Salz enthalten gewesenen Kalk bleiben 0,357 Grm. oder 35,7 p. C. an Natron gebundene Schwefelsäure, und der Rest als Natron angenommen, dessen direkte Bestimmung mir hier überflüssig erschien, beträgt 27,0 p. C. Diese Zahlen stimmen so nahe als nur möglich mit den nach der Formel

2) Pogg. Ann. XCIII. p. 606.

$$2\dot{N}a\ddot{S} + \dot{C}a\ddot{S} + 2\,Aqu.$$

berechneten überein, welche ich demnach als den richtigen Ausdruck der Zusammensetzung des Doppelsalzes annehme.

		In 100 Theilen. berechnet.		gefunden.	
$2\dot{N}a\ddot{S}$	1780,958.	62,31.	27,27 Ṅa 35,04 S̈.	62,7	27,0 Ṅa 35,7 S̈.
$\dot{C}a\ddot{S}$	852,401.	29,82.		29,3.	
2 Aqu.	224,96.	7,87.		8,0.	
	2858,319.	100,00.		100.0	

Aus der Betrachtung dieser Zahlen ergiebt sich, dass das Salz einen kleinen Ueberschuss an Schwefelsäure enthielt, der sich auch durch den Geschmack zu erkennen gab; dieser nur höchst unbedeutende Ueberschuss rührt aber nur von einer Verunreinigung mit etwas saurem schwefelsauren Natron her und es kann kein Zweifel darüber obwalten, dass in die Zusammensetzung des Salzes nur neutrales schwefelsaures Natron eingeht.

Um zu ermitteln, in wiefern die Gegenwart eines sauren Salzes zur Bildung der neuen Verbindung nothwendig sei, habe ich eine Reihe von Versuchen angestellt, welche nicht nur dargethan haben, dass das neue Doppelsalz auch aus ganz neutralen Lösungen mit Leichtigkeit erhalten werden kann, sondern auch zur Darstellung von Glauberit auf nassem Wege geführt haben, ein Resultat, welches zu erhalten sich H. Rose vergebens bemüht hat.

Beide Doppelsalze bilden sich, wenn man Gyps in feinvertheiltem Zustande mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Natron erhitzt; es hängt dann von der grösseren oder geringeren Concentration der Lösung, von der Temperatur, und von der Dauer des Erhitzens ab, welche Verbindung man vorzugsweise erhält. Wenn man 50 Th. Glauberzalz mit 25 Theilen Wasser übergiesst, in welches man 1 Th. durch Fällen bereiteten und bei der gewöhnlichen Temperatur getrockneten Gyps eingerührt hat, und nun unter

fortwährendem Umrühren erhitzt, so löst sich anfangs nur das schwefelsaure Natron auf, ohne auf den Gyps sichtbar einzuwirken. Schon bei ungefähr +80° C. aber fängt die Flüssigkeit an breiartig dick zu werden, und durch das Mikroscop erkennt man als Ursache dieser sehr auffallenden Veränderung die Ausscheidung einer grossen Menge feiner Kristallnadeln, welche an die Stelle der vollkommen verschwundenen Gypskristalle getreten sind und die Flüssigkeit gleichsam schwammartig aufgesogen enthalten. Durch Filtriren durch ein heisses Filter und Pressen zwischen erhitztem Fliesspapier und heissen Ziegelsteinen gelang es mir nun zwar, die Mutterlauge grossentheils von den Kristallnadeln zu trennen, allein das eine dünne blattartige, zusammenhängende Masse bildende Präparat gab bei einer vorläufigen Analyse einen ungleich grösseren Gehalt an schwefelsaurem Natron als obiges; da ich aber aus der vollkommenen Aehnlichkeit des Ansehens seiner Kristalle mit dem einer auf gleiche Weise in stark saurer Lösung sich bildenden Verbindung schliessen zu müssen glaube, dass beide eine gleiche und zwar die oben angegebene Zusammensetzung haben, so erkläre ich jenes Resultat der Analyse aus der Unmöglichkeit, die überaus feinen Kristallnadeln von einer so concentrirten Glaubersalzlösung hinreichend zu trennen.

Fährt man mit dem Erhitzten der obenerwähnten breiartigen Flüssigkeit weiter fort, so bemerkt man sehr bald das Auftreten neuer, ebenfalls mikroscopischer, Kristalle zwischen den Nadeln, und beim Kochen verwandelt sich gewöhnlich nach und nach die ganze Menge der Nadeln in diese neuen Kristalle, welche das Ansehen von Rhomboëdern haben. Dabei verliert die Flüssigkeit allmälig ihre breiartige Beschaffenheit, die neuen Kristalle setzen sich in ihr schnell zu Boden und durch Abgiessen der überstehenden Flüssigkeit, rasches Filtriren des Bodensatzes und Pressen oder Reiben zwischen Fliesspapier kann man diese Kristalle fast vollständig von anhängender Mutterlauge trennen. Bei ihrer Darstellung kann man die Bildung der Nadeln ganz oder wenigstens grossentheils vermeiden, wenn man eine grössere Menge Wasser, z. B. eben so viel als schwefel-

saures Natron anwendet; in einer solchen Lösung geht gewöhnlich mit dem feinvertheilten Gypse bis zum Kochen keine sichtbare Veränderung vor, beim Kochen aber verwandelt er sich bald vollständig in die erwähnten Kristalle, welche jedoch gewöhnlich bedeutend kleiner sind als die aus den Nadeln allmälig sich bildenden.

Dieselben Resultate erhält man, wenn man statt neutraler Lösungen saure anwendet, und selbst bei grossem Ueberschusse von Säure erhält man nur neutrale Produkte. Wenn man z. B. in einem Gemische von 1 Th. käuflicher englischer Schwefelsäure mit 2 Th. Wasser so viel schwefelsaures Natron auflöst, als es bei der gewönlichen Temperatur aufnehmen kann, so erhält man eine Flüssigkeit, welche den feinvertheilten Gyps bei ungefähr + 80° C. vollständig in das nadelförmige Doppelsalz umwandelt, und welche man zuweilen sogar eine geraume Zeit bei der Siedhitze erhalten kann, ohne dass eine Umwandlung der Nadeln statt findet. Verdünnt man aber diese Flüssigkeit, während des Kochens unter Umrühren durch Einspritzen von Wasser aus einer Spritzflasche, so wandeln sich bald die Nadeln vollständig in die anderen Kristalle um, und man kann sich auf diese Weise beliebig die eine oder die andere Verbindung verschaffen. Da nun die Mutterlauge von beiden bei der gewöhnlichen Temperatur nicht kristallisirt, so ist eine solche saure Flüssigkeit zur Darstellung der Präparate deshalb viel geeigneter als eine neutrale, weil sie eine viel vollständigere Trennung der Kristalle von der Mutterlauge als diese zulässt.

Die auf diese Weise zu erhaltenden Nadeln einer Analyse zu unterwerfen, habe ich für überflüssig gehalten, weil ich ihre Bildung aus derselben Flüssigkeit, welche die Verbindung $2\,\dot{N}a\,\ddot{S} + \dot{C}a\,\ddot{S} + 2$ Aqu. geliefert hatte, im Vereine mit der Uebereinstimmung des übrigen Verhaltens als hinreichenden Beweis für eine gleiche Zusammensetzung ansehe.

Die rhomboëdèrartigen Kristalle haben sich bei der Analyse als Glaubersit erwiesen; sie sind wasserfrei und erleiden beim Glühen keinen Gewichtsverlust. 2,500 Grm. wurden mit Wasser übergossen und nachdem die Zersetzung vollständig erfolgt war, die von dem ausgeschiedenem Gypse

abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockne verdampft. Der geglühte Rückstand betrug 1,350 Grm. oder 34,0 p. C.; er bestand aus schwefelsaurem Natron mit einer geringen Beimengung von Gyps, welche beim Wiederauflösen in wenig Wasser grossentheils zurückblieb und 0,040 Grm. oder 1,6 p. C. betrug. Die Lösung gab beim Fällen mit oxalsaurem Ammoniak noch einen Niederschlag, welcher 0.016 Grm. oder 0.64 p. C. Gyps entsprach und nach Abzug dieser beiden Mengen erhält man für die Menge des schwefelsauren Natrons 51,76 p. C. Die Rechnung nach der Formel $\dot{Na}\ddot{S} + \dot{Ca}\ddot{S}$ verlangt 51,09 p. C. und es kann also über die Zusammensetzung des Doppelsalzes nach dieser Formel kein Zweifel obwalten.

Da der in der Natur vorkommende Glauberit dem hemiprismatischen Systeme angehört, so sind auch die künstlichen mikroscopischen Kristalle zweifelsohne nicht Rohmboëder, wie es unter dem Mikroscope scheint, sondern verkürzte Prismen. Ich erhielt sie höchstens von $^1/_{80}$ Linie, oft aber auch kaum von $^1/_{500}$ Linie Durchmesser.

Das Verhalten des Wassers zum Glauberit ist ein anderes je nachdem derselbe geglüht worden ist oder nicht, und zwar findet dies auf ganz gleiche Weise sowohl beim künstlichen als auch beim natürlichen von Villarubia statt. Das nichtgeglühte Doppelsalz ist durchsichtig; unter dem Mikroscope mit Wasser zusammengebracht sieht man dasselbe ungefähr eben so sich allmälig auflösen und dabei gleichzeitig Kristalle von schwefelsaurem Kalke sich abscheiden, wie ich dies bei dem anderen Doppelsalze oben beschrieben habe. Zuerst erscheinen die Kristalle wie angefressen, sehr bald aber entstehen in ihrer Nähe, sowohl auf ihnen aufsitzend als auch um sie herum, kleine Gypskristalle, welche schnell wachsen und sich theils dicht neben den verschwindenden Kristallen des Doppelsalzes zu sternförmigen oder bündelförmigen Aggregaten, theils in einiger Entfernung von ihnen zu einzelnen Individuen ausbilden, von denen letztere namentlich zuweilen eine den Durchmesser der künstlichen Glauberitkristalle um mehr als das Doppelte übersteigende Länge erreichen. Hat man dabei eine zur Auflösung des schwefelsauren Natrons nicht hinreichende Menge Wassers genommen,

oder liegen viele Kristalle nebeneinander, so verschwinden sie oft nicht vollkommen, und es bleiben zwischen den Gypskristallen abgerundete, aber immer noch durchsichtige Reste von ihnen zurück; durch Bewegen der Flüssigkeit oder Zusatz von etwas mehr Wasser verschwinden aber auch diese schnell und vollständig.

Anders verhält sich das geglühte Doppelsalz, welches schon im trocknen oder mit Alcohol befeuchteten Zustande sich durch seine Undurchsichtigkeit und durch die rauhe Oberfläche der Kristalle von dem ungeglühten wesentlich unterscheidet; auch die Cohäsion der Kristalle ist durch das Glühen bedeutend vermindert worden, indem sie nach demselben sich weit leichter zwischen zwei Glasplatten zerreiben lassen als vorher, und es hat daher durch das Glühen eine Veränderung im Aggregatzustande der Kristalle stattgefunden. Beim Uebergiessen mit Wasser behalten die geglühten Kristalle entweder ihre Form ganz oder theilweise bei, oder sie zerfallen ganz oder theilweise zu einem feinen, nur eine undeutliche kristallinische Struktur zeigenden Pulver. Hier wird ohne Zweifel nur das schwefelsaure Natron gelöst, während der schwefelsaure Kalk skelettartig ungelöst zurückbleibt; auch von ihm löst sich zwar eine kleine Menge auf, welche sich beim Verdampfen als wasserhaltige Kristalle wieder absetzt, allein sie ist verhältnissmässig sehr gering und die gebildeten Gypskristalle sind ungleich kleiner als die aus dem wasserhaltigen Doppelsalze entstehenden.

Dieses Verhalten berechtigt uns zu zwei Schlüssen; erstens: dass der Glauberit von Villarubia auf nassem Wege gebildet sein muss, und zweitens: dass der geglühte Glauberit kein Doppelsalz mehr ist, oder mit anderen Worten, dass seine beiden Bestandtheile nicht mehr chemisch mit einander verbunden, sondern nur noch mechanisch nebeneinander gelagert sind. Letzteres findet auch auf das zuerst beschriebene Doppelsalz seine Anwendung, welches nach dem Glühen dieselbe Verschiedenheit beim Behandeln mit Wasser zeigt, wie der Glauberit.

(Aus dem *Bull. phys.-mathém. T. XVI. No.* 8.)

$\frac{29\ \text{Mai}}{10\ \text{Juin}}$ 1857.

Analyse du Pélicanite; par OUCHAKOFF.

M. Feofilaktoff, professeur à l'université de Kiev, a bien voulu me donner un échantillon d'un minéral, nommé Pélicanite et formant la base du granite-opaloïde des districts de Berditchev, de Lipovetz et d'Ouman (gouvernement de Kiev).

Le Pélicanite que j'ai soumis à l'analyse, présentait une masse amorphe, d'une faible couleur verdâtre, d'une cassure conchoïdale terne, translucide sur les bords, rayant le spath calcaire et rayé par le spath fluor. Mouillé d'eau il dégage l'odeur caractéristique de l'alumine. Il éclate au feu du chalumeau en devenant blanc, mais il ne fond pas même sur les arêtes aigues. Mouillé de cobalt il acquiert une couleur bleu-foncée. Chauffé dans un matras de verre il dégage l'eau. Fondu sur le charbon, avec de la soude, il se dissout lentement dans la solution de la potasse caustique, en laissant intacts des grains de quartz, incrustés dans le minéral en petites macules, à peine perceptibles à l'oeil nu.

L'acide chlorhydrique ne dissout pas le Pélicanite. Sa pesanteur spécifique (déterminée sur un échantillon de 0,3915 grammes) est = 2,256.

100 parties de ce minéral ont donné à l'analyse,

	non sechés	sechés	oxygène		
SiO_3	= 67,87%	69,20%	36,56		21.
PO_5	= 0,16	0,16			
Al_2O_3	= 20,10	20,49	9,59		
Fe_2O_3	= 0,39	0,39	0,11	9,90	6.
CaO	= traces				
MgO	= 0,47	0,50	0,20		
HO	= 8,17	8,35	7,41		4.
KO	= 0,28	0,28			
Eau hydr.	= 1,94	—			
	99,38	99,37			

D'après l'analyse ci-dessus; la composition de ce minéral peut être exprimée très approximativement par la formule dualistique suivante

$$2Al_2O_3,\ 7SiO_3 + 4HO$$

qui correspond à.

		en 100 parties
$2Al_2O_3$	= 1281,6	22,46%
$7SiO_3$	= 3973,2	69,64
$4HO$	= 450,0	7,88
	5704,8	99,98

Si la partie non dissoute dans la potasse caustique ne renferme que du quartz, 100 parties de Pélicanite, sechées à 100% présenteront:

		oxygène		
Silice	= 10,30%			
SiO_3	= 58,90	31,11		9.
PO_5	= 0,16			
Al_2O_3	= 20,49	9,59		
CaO	= traces		9,9	3.
Fe_2O_3	= 0,39	0,11		
MgO	= 0,50	0,20		
KO	= 0,29			
HO	= 8,35	7,41		2.
Total	99,38			

En considérant le quartz comme mélangé mécaniquement au Pélicanite, ce minéral peut être exprimé d'une manière beaucoup plus simple conforme à la vérité par la formule du cymolite

$$Al_2O_3,\ 3SiO_3 + 2HO.$$

ne se distinguant de la formule trouvée anciennement pour ce dernier minéral, que par un seul équivalent d'eau. M. Eichwaldt, par des raisons qui me sont inconnues, rapporte le Pélicanite à l'orthoclase en *masse*? il en forme une variété de ce dernier voyez: (Орнитогнозія Г. Эйхвальда и

sp. page 266). M. le professeur Feofilaktoff, de son côté, prétend que le minéral dont je viens de donner l'analyse, est une opale (О кристаллическихъ породахъ губерн. Кіев., Вол. и Под. page 17), en ajoutant que la faible cohésion des molécules du minéral, son manque d'éclat et la propriété de happer à la langue, dépendent de l'incomplète formation de la masse et non de sa destruction. Il me semble que M. Feofilaktoff est dans l'erreur, et qu'au contraire, l'analyse et les propriétés du Pélicanite, ainsi que ceux des cymolites (entr'autres de celui d'Ekatérinovka, dans le district d'Alexandrovka, au gouv. d'Ekatérinoslav), confirment puissamment la probabilité de leur formation, aux dépens de la destruction des feldspaths.

En résumé, je considère le *Pélicanite* comme un minéral produit par la *décomposition des feldspaths*, et très semblable au cymolithe Steiermark, et autres minéraux de cette espèce, que M. Naumann rapporte aux géolithes amorphes, contenant de l'eau.

(Tiré du *Bull. phys.-mathém. T. XVI. No.* 9.)

$\frac{15}{27}$ Mai 1857.

Lettre de M. le Professeur ERMANN de Berlin, à M. LENZ.

Dans la séance de 15 mai 1857, MM. Kupffer et Lenz ont présenté à la Classe physico-mathématique le rapport suivant au sujet d'une lettre qui a été adressé par M. Ermann à M. Lenz.

Hr. Professor Ermann in Berlin hat einem von uns in einem Briefe eine Uebersicht zweier von ihm in seinem Archiv publicirten Abhandlungen mitgetheilt und die Bitte hinzugefügt, die Akademie möge entweder einen Auszug dieser seiner Abhandlungen in ihre Schriften aufnehmen oder, was ihm noch lieber wäre, ein Gutachten über den Inhalt derselben abgeben.

Von der Classe beauftragt, unsere Meinung über diesen Wunsch des Hrn. Dr. Ermann auszusprechen, nehmen wir uns die Freiheit, Folgendes zu berichten:

In der ersten Abhandlung, welche unter dem Titel: «Ueber Boden- «und Quellentemperatur und über die Folgerungen, zu denen Beob- «achtungen derselben berechtigen» in dem Bd. IX des Archivs für wissenschaftliche Kunde Russlands erschienen ist, zeigt der Verfasser, dass die trefflichen Temperaturbeobachtungen für verschiedene Tiefen des Erdbodens, welche zu Edinburgh, Brüssel, Upsala u. s. w. angestellt worden sind, der Fourier'schen Theorie vollkommen entsprechen und dass die von Forbes und Quetelet hervorgehobene Nichtübereinstimmung auf einer ungenügenden Behandlung dieser Beobachtungen, zum Behufe der aus ihnen hergeleiteten Schlüsse, beruht. Ferner weist Ermann in dieser Abhandlung nach, dass man Quellentemperaturen nicht gleichbedeutend mit Bodentemperaturen nehmen müsse. Man kann nicht anders als die grosse Gewandtheit des Verfassers anerkennen, mit welcher er die periodischen Functionen auf Erscheinungen der Erdwärme anwendet, so wie den beharrli-

chen Fleiss bewundern, mit welchem die zeitraubenden Rechnungen durchgeführt sind. Da nun diese sorgfältige Rechnung auf ein reichlich vorhandenes Material verwandt worden ist, so können wir nicht anders als anerkennen, dass die von Hrn. Ermann gewonnenen Resultate ein grosses Gewicht haben und das Irrige in den Folgerungen, welche Forbes und Quetelet aus demselben Material herleiteten, genügend darthun.

Die zweite Abhandlung hat ein mehr specielles Interesse für uns in Russland; sie ist erschienen unter dem Titel: «Klima von Tobolsk» und giebt zuerst für diesen Ort den analytischen Ausdruck für die jährlichen Temperaturänderungen an der Oberfläche, für den die nöthigen Constanten aus 16jährigen Beobachtungen von Dr. Albert bestimmt wurden. Nimmt man nun an, dass die Zunahme der Erdtemperatur mit der Tiefe nach demselben Gesetze erfolgt, wie an anderen Orten, für welche diese Zunahme genau bestimmt ist, so bedarf es nur noch eines Coëfficienten K für die Fortleitungsfähigkeit des Bodens, um einen Ausdruck für die Temperatur des Bodens in jeder Tiefe und für jeden Jahrestag zu finden. Um diesen Leitungscoëfficienten zu bestimmen, stand aber Hrn. Ermann nur eine einzige Beobachtung zu Gebote, welche von ihm selbst in der Tiefe von 28,1 Par. Fuss im October 1828 angestellt wurde; aus ihr leitet er einen Werth von K ab, welcher 9 mal grösser ist als der kleinste, und über 2 mal grösser als der grösste für andere Gegenden gefundene Werth derselben Grösse; hiernach wäre die Leitungsconstante für Tobolsk ungewöhnlich gross, gegen die anderer Orte. Er will die Bestätigung dieses Factums auch an Erscheinungen an der Vegetation wahrnehmen und glaubt, dass dieser grosse Leitungscoëfficient nicht Tobolsk allein angehört, sondern überhaupt dem Innern der Continente.

Indem wir auch in dieser Abhandlung der analytischen Gewandtheit des Verfassers alle Gerechtigkeit widerfahren lassen, so müssen wir doch bemerken, dass alle Rechnung nicht im Stande ist die Mangelhaftigkeit des Materials an Beobachtungen zu ersetzen. Alle diese Schlüsse Ermann's sind auf einer einzigen Beobachtung begründet, die er mittelst des Erdbohrers angestellt hat; wir erfahren nicht genau, in welcher Art sie ausgeführt wurde, ob nicht ein zufälliger, selbst bedeutender, Fehler begangen werden konnte, für den bei einer einzigen Beobachtung doch immer ein gerechter Zweifel in uns zurückbleibt, besonders wenn diese eine Beobachtung ein Resultat giebt, welches von allen anderen bisher erhaltenen so stark abweicht. Auch die aus der Vegetation hergenommenen Gründe für den grossen Werth von K in Tobolsk scheinen uns keineswegs genügend. Wir glauben daher, dass die Abhandlung des Hrn. Ermann in dieser Beziehung noch gar keinen Schluss erlaubt, sondern höchstens auf das Wünschenswerthe ferneret

Beobachtungen in dieser Beziehung hindeuten kann; und eben in der Absicht, die Aufmerksamkeit künftiger Reisender auf diesen Punkt hinzulenken, scheint es uns passend, den Brief des Hrn. Ermann wörtlich, nur mit Weglassung alles unwissenschaftlichen Inhalts desselben, im Bulletin zu veröffentlichen. Ein ausführlicher Auszug einer schon vor fünf Jahren gedruckten Abhandlung scheint uns um so weniger nöthig, als ein solcher bereits in der in Berlin publicirten periodischen Schrift: «*Die Fortschritte der Physik*» geliefert worden ist.

Den 17. Mai 1857.

—

Brief des Prof. Ermann in Berlin an den Akademiker Lenz.

Berlin den 20. Januar 1857.

Aus der Zeit her, wo wir in St. Petersburg abwechselnd und beziehungsweise Wärmeausstrahlung, Salzwasserausdehnung u. m. a. tractirten, ist es Dir vielleicht erinnerlich, dass ich Temperaturen des Bodens kennen zu lernen beabsichtigte und später auch mit Hülfe eines Bergbohrers vom Ural mehrfach abgelesen habe. — Eine dieser Ablesungen, welche 1828, October 20,5, bei 58°12′ N. Br. und 65° 56′ O. v. Par., d. h. in Tobolsk, für eine um 28,6 Par. Fuss unter der Erdoberfläche (197 Par. Fuss über dem Meere) gelegene Bodenschicht, — die Temperatur +1°80 R. ergab, wird zuletzt als Veranlassung, und deren Erklärung nebst merkwürdigen Consequenzen werden als Resultate der Untersuchungen erscheinen, über die ich jetzt referire.

1) Ueber Boden- und Quellentemperatur, und über die Folgerungen, zu denen Beobachtungen derselben berechtigen.

(Conf. Archiv für wissenschaftl. Kunde von Russland IX, 33 — 130 und resumirt in: Die Fortschritte der Physik im J. 1852. Bd. VIII, S. 734.)

Bodentemperatur. Sowohl Forbes als Quetelet hatten bekannt gemacht, dass die vortrefflichen Beobachtungen von Bodentemperaturen bei Edinburgh, bei Brüssel, bei Upsala u. s. w. der Fourier'schen Theorie dieser Erscheinung «in mehreren Punkten» widersprächen. — In meiner genannten Abhandlung wird bewiesen, dass diese angeblichen

Widersprüche zwischen der Theorie und der Beobachtung auf einem Irrthum, d. h. auf Vergleichung der Beobachtungen mit Etwas, was von der Theorie durchaus nicht verlangt wird, beruhen, und es wird sodann für zwei Orte, von denen die Beobachtungszahlen vorhanden sind, [d. h. die Werthe von v, wenn man mit v die Werthe der zu Tiefen u und zu Zeiten t gehörigen Bodentemperaturen bezeichnet] deren vollständige Uebereinstimmung mit der Differenzialgleichung:

$$\frac{dv}{dt} = K\left(\frac{d^2v}{du^2} - \frac{2}{Ru}\cdot\frac{dv}{du}\right)$$

[wenn R den Erdradius, K die Temperaturleitungsconstante bedeutet und mit der Bedingung: für $u = 0$, $v =$ den beobachteten Lufttemperaturen an der Erdoberfläche] nachgewiesen. Für Craigleith bei Edinburg und für Upsala habe ich durch Bestimmung von je zwei Zahlen (K und $\beta =$ Zunahme der mittleren Bodentemperatur für die Tiefeneinheit) den für diese Orte gültigen Ausdruck der Lufttemperatur zu vortrefflicher Darstellung sämmtlicher in beliebigen Tiefen und zu beliebigen Zeiten in ihrem Boden beobachteter Temperaturen geschickt gemacht.

Neben diesem empirischen Beweise für die Darstellbarkeit der Luft- und der Bodentemperaturen an einem Orte durch einerlei Ausdruck:

$$v = m + \beta u + \Sigma\left\{a_\nu e^{-u\sqrt{\frac{\pi\nu}{iK}}} \sin\left(\frac{\nu\pi t}{i} + A_\nu - u\sqrt{\frac{\pi\nu}{iK}}\right)\right\}$$

(in welchem i die Jahreslänge in der Einheit von t, $-\nu$ die Reihe der natürlichen Zahlen, $-m$, $a_\nu A_\nu \ldots$ Constanten der Lufttemperaturen bezeichnen,) wird eine ebenso grundlose als dennoch allgemein verbreitete Behauptung widerlegt. Sowohl in den Werken von Forbes und Quetelet, als nach diesen in den Compendien sind «Geschwindigkeiten der Wärme in einem bestimmten Boden» (1 Par. Fuss in 5 bis 7 Tagen bei Zürich, in 6 Tagen bei Leith, in 6, 5 und 3 Tagen an drei Stellen bei Edinburg) angegeben. Es wird nun in der in Rede stehenden Abhandlung nachgewiesen, dass diese Angaben vollkommen sinnlos sind und zugleich die Art angegeben,

wie man durch das falsche Raisonnement, durch das diese angeblichen Geschwindigkeiten der Wärme erhalten worden sind, aus denselben Beobachtungen auf eine n mal grössere Geschwindigkeit der Wärme zu schliessen habe, wenn n eine beliebige Zahl bedeutet.

Quellentemperaturen. Wird die Temperatur eines aus dem Boden fliessenden Wassers, d. h. einer Quelle in der Tiefe u und zur Zeit t mit V bezeichnet, so dass für $u = 0$, $V =$ Temperatur der atmosphärischen Niederschläge für die Zeit t sei, ferner mit v, so wie bisher, die Bodentemperaturen, mit w der zur Tiefe u und zur Zeit t gehörige Wassergehalt des Bodens: so ergiebt sich die Differentialgleichung:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{2a.v}{w} - \frac{2aV_1}{w} + \frac{\gamma}{w} \cdot \frac{dw}{du} \frac{dV}{du}$$

$$V_1 = V + \frac{1}{4} \frac{d^2V}{du^2}$$

und für die Praxis auch hinlänglich nahe: $V_1 = V$, wo α und γ nach der Oertlichkeit zu bestimmende Constanten bedeuten.

Obgleich es in dieser allgemeinen Gestalt nicht gelingt, die Function V zu bestimmen, so ist doch leicht zu erweisen, dass niemals: 1) weder

$$v = V,$$

noch 2)

$$\int_0^{\frac{i}{\pi}} v dt = \int_0^{\frac{i}{\pi}} V dt$$

sein könne. Diess heisst aber: weder eine momentane Quellentemperatur darf der gleichzeitigen Bodentemperatur für dieselbe Tiefe gleich angenommen werden, noch auch die jährliche Mitteltemperatur einer Quelle gleich der jährlichen Mitteltemperatur des Bodens in gleicher Tiefe. Dieselben zwei Resultate werden sodann noch bewiesen *A*) durch Integration der obigen Differenzialgleichung für V, unter einer besonders vereinfachenden Annahme über die Function w. Das Resultat ist:

$$V = \frac{2a}{w} e^{-\frac{2a}{w}t} \int v e^{+\frac{2a}{w}t} dt + Ce^{-\frac{2a}{w}t}$$

und für $t = T$ ist $V =$ einer gegebenen Function von T zur Bestimmung der Constante C; woraus wiederum folgt: V verschieden von v. *B*) Durch Vergleichung von 12 beobachteten Quellentemperaturen mit den Temperaturen des Bodens, aus dem sie ausflossen, in Fällen, wo diese letzteren gut bekannt waren. Sie ergaben immer:

$$v \gtrless V$$

und

$$\int_0^{\frac{i}{\pi}} v dt \gtrless \int_0^{\frac{i}{\pi}} V dt.$$

Tief durchdrungen von der auch in wissenschaftlichen Dingen vorhandenen Anwendbarkeit des: *errare humanum est*, kann man natürlich nicht wünschen, dass die Urheber der im Vorstehenden erwähnten Irrthümer wegen derselben irgendwie molestirt werden; da es aber andrerseits nicht gut ist, dass man 1) fortfährt von Geschwindigkeiten der Wärme zu sprechen, wenn diese etwas so Sinnloses sind, wie ich behaupte, und 2) fortfährt Quellentemperaturen und Bodentemperaturen als etwas Gleichbedeutendes aufzuführen, während sie wirklich ganz heterogen sind — so wird gewünscht, dass die vorgenannte Abhandlung nicht unbeachtet bleibe.

2) Das Klima von Tobolsk.

In dieser Abhandlung ist zuerst aus Beobachtungen der Lufttemperatur, d. h. Beobachtungen von v für $u = 0$, welche 16 Jahre hindurch, drei mal täglich, von Dr. Albert angestellt worden sind, ein Ausdruck $v' = f(t)$ für $u = 0$ abgeleitet. Ein Werth von v, der bei $u = 28{,}6$ Par. Fuss und $t =$ 1828 October 20,5 von mir beobachtet worden ist, lässt sich nun mit diesem $v = f(t)$ für $u = 0$, nur durch den Zahlwerth $K = 3{,}726$

bei Zeiteinheit = 1 Sonnentag
» Tiefeneinheit = 1 Par. F.

vereinigen, wobei $\beta = \frac{1}{95}$ nach dem Mittel der bisherigen Bestimmungen dieser Grösse vorausgesetzt ist, und

$$\text{durch } K = 3{,}95 \text{ mit } \beta = \frac{1}{146}$$

$$\text{» } K = 3{,}36 \text{ » } \beta = \frac{1}{57}$$

d. h. den beiden extremen Werthe, welche bis jetzt für β vorgekommen sind.

Mit derselben Einheit der Zeit und der Tiefen sind nun jetzt überhaupt constatirt:

für Paris	$K = 0{,}6793$	Poisson	
» Edinburgh in Sandstein . .	$K = 1{,}8244$	Ermann u. Forbes	
» » » Sand	$K = 0{,}713$	Forbes	
» » » Trapp	$K = 0{,}546$	Forbes	
» Upsala » »	$K = 0{,}4063$	Ermann	
» Tobolsk » Chloritlehm	$K = 3{,}726$	Ermann	

Die gegen die meisten europäischen von ganz enormer Grösse erscheinende Leitungsconstante des Tobolsker Bodens verdient nun wohl eine neue und der St. Petersburger Akademie überaus leichte Prüfung durch Beobachtung. Zu einer solchen aufzufordern ist ein Hauptzweck gegenwärtiger Zeilen und ich erlaube mir, in demselben Sinne zu verweisen: auf pag. 639 — 652 der Abhandlung in Ermann's Archiv, T. XII, wo eine Fehlerdiscussion ergiebt, dass man 2591 gegen 1 wetten kann für: K (Tobolsk) $> 1{,}82$ und so gut als ∞ gegen 1 für: K (Tobolsk) $> 0{,}41$, — so wie ferner auf die pag. 653 u. folg. enthaltene Anwendung der Resultate über die Tobolsker Leitungsconstante auf die Vegetationsfähigkeit des Bodens bei diesem Orte.

Durch diese letzteren Seiten wird man sich, wie ich glaube, überzeugen, dass die Existenz der Pflanzen, die bei Tobolsk bekannt sind, ganz unerklärlich sein würde, wenn der dortige Boden das Klima von Upsala, oder auch nur das

mittlere europäische Klima besässe — dass aber eben diese Pflanzen grade so gut, wie man es sieht, gedeihen müssen, wenn das Klima daselbst wirklich so ist, wie es meine Beobachtung ergiebt.

Ohne der ordentlichen Discussion vorzugreifen, welche ich mir für die entsprechenden Verhältnisse einiger ostsibirischen Orte vorbehalte, macht es doch jetzt schon ein vorläufiges *aperçu* äusserst wahrscheinlich, dass bei — 6° Mitteltemperatur die bereits bekannte Stärke des Coëfficienten a' in dem Ausdrucke für $u = 0$: $v = m + a' \sin\left(\frac{\nu\pi}{i} t + A'\right) + \ldots$ nicht allein ausreichen würde, um den Boden zur Erhaltung von vielen und sogar tief wurzelnden Sommergewächsen (sogar das Getraide wurzelt gewöhnlich 12 bis 15 Fuss tief) so geschickt zu machen, wie wir ihn wirklich sehen, sondern dass es auch dort eines grossen K zur Erklärung dieser sichtbaren Effecte der Sonne bedürfen wird.

Es ist daher bereits sehr wahrscheinlich, dass man den Satz, den ich hier für Tobolsk erwähnt habe, dereinst so erweitern wird:

In dem Ausdruck der Luft- und Bodentemperaturen:

$$v = m + \beta u + \Sigma\left\{a_\nu e^{-u\sqrt{\frac{\pi\nu}{ik}}} \sin\left(\frac{\nu\pi}{i} t + A_\nu - u\sqrt{\frac{\pi\nu}{ik}}\right)\right\}$$

findet sich K für Orte im Innern der Continente grösser als bei gleicher Bodenbeschaffenheit für Orte an den Rändern der Continente.

Bekanntlich ist K *caeteris paribus* der specifischen Wärme des Bodens umgekehrt proportional. Vorstehender Satz lautet also auch: der Boden im Innern der Continente verhält sich gegen den an den Rändern so, als ob er eine kleinere specifische Wärme habe. Ich habe S. 665 u. folg. der erwähnten Abhandlung daran erinnert, dass 1) die mittleren Lufttemperaturen (m des vorstehenden Ausdrucks), 2) die Coëfficiente a' (in eben diesem Ausdruck) sich von den Küsten gegen das Innere der Continente ebenfalls so verhalten, als ob der Boden in derselben Richtung an specifischer Wärme abnähme. Statuirt man einst-

weilen für eine der Theorie nach wirkende Grösse den Ausdruck scheinbare specifische Wärme, so kann man nun drei Thatsachen unter diesem einen Satz zusammenfassen: Auf der Erde ist die scheinbare specifische Wärme eines Bodens um so kleiner, je weiter dieser Boden vom Meere absteht.

Zwischen den zwei unter dem Namen der Isothermie bekannten Thatsachen, welche sich unter diesem Satze begreifen lassen (ich meine das Wachsen von m und das von a' gegen das Innere der Continente), und zwischen der hier zum ersten Male erwähnten dritten Thatsache (dem Wachsen von K in der genannten Richtung) ist jedoch ein bedeutender Unterschied. Jene beiden bisher bekannten Thatsachen erlaubten noch den Satz von der scheinbaren specifischen Wärme zu umgehen, und man hat dies bisher gethan, indem man die Verschiedenheiten der Mitteltemperaturen (m) und Variationscoëfficienten (a') bei verschiedenem Abstande vom Meere auf Uebertragungen von Wärme durch bewegte Luft schob, anstatt sie direct der Art der Entwickelung und Verbreitung der Wärme in den festen Schichten zuzuschreiben. — Für die hier zur Sprache gebrachte Thatsache eines grösseren Werthes von K im Inneren der Continente giebt es dagegen keine Zuflucht zu Erwärmungen oder Abkühlungen durch Luftströmungen — weil, ohne Verschiedenheit der specifischen Wärme oder eines mit ihr gleich wirkenden Umstandes gleiche oberflächliche Wärme incremente überall (und ganz unabhängig von ihrem directen oder indirecten Ursprung von der Sonne) auch gleiche Einflüsse auf die tieferen Schichten ausüben müssten, und nicht: im Innern der Continente grössere Einflüsse auf die Tiefe als an den Küsten. Man kann sich schliesslich auch folgender erklärenden Vermuthung über die Bedeutung jener scheinbaren specif. Wärme nicht enthalten.

Die Theorie, nach welcher die wirkliche specif. Wärme diejenigen Einflüsse ausübt, welche wir der Beobachtung gemäss nur von der sogenannten scheinbaren ausgeübt finden, setzt eine Kugel mit homogener Oberfläche voraus. Wenn aber eine Kugel, so wie die Erde, zur Hälfte eine

Oberfläche A von specif. Wärme C (die des Festlandes), zur andern Hälfte eine Oberfläche B von specif. Wärme C' (die des Meeres) besitzt — so entsteht die Frage: Werden an verschiedenen Punkten der zu C gehörigen Hälfte A die Phänomene der Wärmeverbreitung in den Erdschichten dennoch so sein, als ob die Hälfte B von der specif. Wärme C' gar nicht vorhanden wäre, oder vielmehr so, als ob die Theile von A, für sich bestehend gedacht, zu Kugeln mit verschiedenen, etwa zwischen C und C' gelegenen Werthen der specif. Wärme gehörten? — Diese Werthe wären dann die scheinbaren specifischen Wärmen für jene Theile der Hälfte A (d. h. der continentalen). Mit anderen Worten heisst dies auch: Die Differenzialgleichung

$$\frac{dv}{dt} = K\left\{\frac{d^2v}{du^2} - \frac{2}{R-u}\cdot\frac{dv}{du}\right\}$$

vernachlässigt (wegen der Homogeneität der vorausgesetzten Kugel) die horizontalen oder auf den Erdradius senkrechten Wärmebewegungen. Werden nun diese horizontalen Bewegungen mit berücksichtigt, so entsteht ein Ausdruck, welcher, mit dem ursprünglichen verglichen, die Constante K durch eine (mit der scheinbaren specif. Wärme umgekehrt proportional annehmbare) Function von der Lage der Orte ersetzt enthält. Aehnliches gilt dann für m und a'.

Die Grösse K bedeutet im Obigen die Anzahl Temperatureinheiten, um welche sich eine 1 Par. Fuss dicke Schicht der Substanz, zu der sie gehört, durch diejenige Wärmemenge erwärmen würde, welche im Laufe eines Sonnentages durch sie hindurchgeht, wenn man ihre eine Oberfläche fortwährend um eine Temperatureinheit wärmer erhält als die andere.

Die Frage: wird für Sand und ähnliche Gesteine eine solche Erwärmung $3^0{,}7$ betragen, wie die Tobolsker Beobachtung andeutet, oder $0^0{,}4$ (d. h. nur $^1/_9$ der ersteren), wie die Upsalaer schliessen lässt, scheint auch durch's Experiment zu beantworten. Bis jetzt ist aber, wie eine Revision der sogenannten Experimente über Wärmeleitung zeigt, eben jene Zahl, oder der reine Werth von K für keine Substanz gemessen. Was unter dem Namen von relativem Leitungs-

vermögen angeführt wird, ist erstens sehr ungenau, zweitens immer von der Form $\frac{hK}{h'K'}$, wo h und h' die Strahlungsconstanten der verglichenen Substanzen bedeuten.

Die Messung des K allein, für irgend eine Substanz scheint mir ein wichtiges Desiderat und ich habe dazu einen Versuch projectirt, der streng berechenbare Resultate liefern muss und welcher einen nicht schwer ausführbaren Apparat erfordert

(Aus dem *Bull. phys.-mathém. T. XVI. No.* 9.)

$\frac{9}{21}$ October 1857.

Ueber Verbindungen von Kohlenwasserstoffen mit Pikrinsäure; von J. FRITZSCHE.

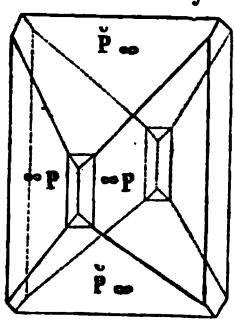
Im Verfolge einer Arbeit über verschiedene Produkte der Destillation der Steinkohle beobachtete ich eine ausgezeichnete rothe Färbung, welche zwei der festen, von mir für Kohlenwasserstoffe gehaltenen Produkte von hohem Schmelzpunkte beim Zusammenbringen mit Pikrinsäure annahmen. Als Ursache dieser Färbung erkannte ich bald die Bildung einer Verbindung der Prikrinsäure mit diesen Körpern, was mich veranlasste, auch andere Kohlenwasserstoffe in Bezug auf ihre Fähigkeit, mit Pikrinsäure Verbindungen einzugehen, zu untersuchen, und ich fand in der That, dass noch mehreren anderen derartigen Körpern diese Eigenschaft zukommt. Drei solcher Verbindungen sind es, deren Untersuchung gegenwärtig beendet ist, und über welche ich meine Beobachtungen in Folgendem bekannt machen will, indem ich mir vorbehalte, diesen Gegenstand weiter zu verfolgen und bald weitere Mittheilungen darüber zu machen.

I. Pikrinsäure und Benzin.

Reines, durch mehrmalige Kristallisation von fremden Beimengungen möglichst befreites Benzin löst schon bei der gewöhnlichen Temperatur Pikrinsäure in nicht unbedeutender Menge auf (8 — 10 p. C.), in viel grösserem Verhältnisse aber in der Wärme, und daher erhält man beim Erkalten einer in der Siedhitze gesättigten Lösung eine reichliche Kristallisation, welche aber nicht aus reiner Pikrinsäure, sondern aus

einer Verbindung derselben mit Benzin besteht. Diese Verbindung bildet glänzende, hellgelbe Kristalle, welche, so lange sie in der Mutterlauge oder in einer mit Benzin gesättigten Atmosphäre sich befinden, vollkommen durchsichtig sind und bleiben, beim Liegen an der Luft aber augenblicklich durch Verdunsten von Benzin sich zu verändern beginnen. Zuerst entstehen auf den Kristallen weissgelbe, matte Flecken, diese verbreiten sich aber bald über die ganze Oberfläche, und dringen allmälig tiefer in die Kristalle ein, bis endlich aus diesen unter Beibehaltung ihrer Form alles Benzin entwichen und nur noch ein durch gelinden Druck zerfallendes Aggregat kleiner Kristalle von Pikrinsäure zurückgeblieben ist. In Folge dieses Verhaltens war es Hrn. v. Sokoloff, welcher auf meine Bitte die Bestimmung der Kristallform dieser Verbindung zu übernehmen die Güte gehabt hat, unmöglich, die gutausgebildeten Kristalle, welche ich bis zu einer Grösse von mehreren Linien im Durchmesser erhielt, zu messen, und ich muss mich daher begnügen, folgende von ihm zur Publikation erhaltene Notizen darüber mitzutheilen.

»Die Kristalle gehören zum rhombischen Systeme. Am häufigsten trifft man die Combination eines vertikalen Prisma ∞P, mit einem brachydiagonalen Doma $\breve{P}\infty$, mit der makrodiagonalen Endfläche $\infty\breve{P}\infty$, und mit wenig entwickelten Flächen eines vertikalen Prisma $\infty\breve{P}m$ und eines spitzeren brachydiagonalen Doma $n\breve{P}\infty$, wie dies aus der nebenstehenden Figur ersichtlich ist. Die zwei letzten Formen fehlen nicht selten gänzlich, dagegen findet sich zuweilen die brachydiagonale Endfläche $\infty\breve{P}\infty$, und noch seltener die basische Endfläche oP.«



Bei einer so überaus leichten Zersetzbarkeit der Verbindung konnte ich nicht hoffen, genaue Resultate bei der Analyse zu erhalten, und dies ist mir auch in der That nicht gelungen; dennoch aber habe ich vollkommen brauchbare Zahlen erhalten, welche es ausser Zweifel setzen, dass die Ver-

bindung aus gleichen Aequivalenten Benzin und Pikrinsäure besteht. Um die Kristalle möglichst von aller aussen anhängenden Mutterlauge zu trennen, brachte ich sie in noch feuchtem Zustande in ein Glasgefäss mit eingeriebenem Stöpsel, dessen Wände mit einer mehrfachen Lage Fliesspapier ausgelegt waren, und liess sie darin unter öfterem Umschütteln so lange stehen, bis sie dem Aussehen nach trocken waren, ohne jedoch die obenerwähnten matten Stellen zu zeigen. Von diesen Kristallen wurden 3,060 Grm. in einem Platintiegel so lange einer gelinden Wärme ausgesetzt, bis sie nichts mehr an Gewicht verloren, und dabei als Rückstand 2,257 Grm. oder 73,76 p. C. Pikrinsäure erhalten. Bei einer zweiten Analyse wurden 3,175 Grm. der Verbindung zuerst bei der gewöhnlichen Temperatur so lange stehen gelassen, bis alles Benzin verflüchtigt zu sein schien, und erst dann der Rückstand einer höheren Temperatur ausgesetzt, wobei 2,309 Grm. oder 72,72 p. C. Pikrinsäure erhalten wurden. Endlich wurden noch 1,507 Grm. auf dieselbe Weise behandelt und gaben 1,107 Grm. oder 73,46 p. C. Pikrinsäure als Rückstand. Das Mittel aus diesen drei Analysen beträgt 73,276 p. C., die Rechnung aber verlangt 74,594 p. C., und es ist also im Mittel nur 1,318 p. C. Benzin zu viel erhalten worden, was jedenfalls darin seinen Grund hat, dass die Kristalle etwas Mutterlauge eingeschlossen enthielten.

		In 100 Theilen berechnet.	gefunden.
Benzin.....	975,00. [1])	25,406.	
Pikrinsäure ...	2862,68.	74,594.	73,276.
	3837,68.	100,000.	

Die Verbindung des Benzins mit der Pikrinsäure schmilzt in erhöhter Temperatur zu einer klaren Flüssigkeit von hellgelber Farbe; meine Versuche, den Schmelzpunkt derselben genau zu bestimmen, haben mich aber zu keinem sicheren Resultate geführt, und ich kann nur anführen, dass dieser Punkt

1) Alle Berechnungen in dieser Abhandlung sind nach den Tabellen von R. Weber ausgeführt.

zwischen 85° und 90° C. liegt. Alcohol und Aether lösen die Verbindung auf, entziehen ihr aber nicht, wie ich erwartete, das in ihnen viel leichter als die Pikrinsäure lösliche Benzin, und es behalten die Kristalle in diesen Lösungsmitteln ihre Durchsichtigkeit. Umkristallisiren kann man die Verbindung aus ihnen nicht. Wasser löst schon bei der gewöhnlichen Temperatur unter Abscheidung von Benzin eine den Löslichkeitsverhältnissen entsprechende Menge Pikrinsäure aus der Verbindung auf, und zersetzt sie beim Kochen damit vollständig unter Verflüchtigung des Benzins mit den Wasserdämpfen.

III. Pikrinsäure und Naphtalin.

Die Verbindung von Naphtalin mit Pikrinsäure erhält man sehr leicht, wenn man beide Substanzen mit Hülfe von Wärme in Alcohol löst und die Lösung erkalten lässt; sie scheidet sich dabei in goldgelben Nadeln aus, welche man ohne Gefahr einer Zersetzung auf einem Filter mit einer kleinen Menge Alcohol abspülen, und dann nach gelindem Pressen zwischen Fliesspapier an der Luft trocknen kann. Bringt man gesättigte, kalte, alcoholische Lösungen von Pikrinsäure und Naphtalin zusammen, so scheidet sich die Verbindung ebenfalls aus, nur in viel feineren Kristallen als aus der heissen Lösung. Zur Darstellung der Verbindung kann man sich auch des Benzins als Lösungsmittel bedienen.

Zur Analyse habe ich mich der aus heisser alcoholischer Lösung gewonnenen Verbindung bedient, und mich bei derselben, eben so wie bei der Analyse der Benzinverbindung, auf die Bestimmung der Pikrinsäure beschränkt. 1,500 Grm. der lufttrocknen Verbindung wurden mit verdünntem Aetzammoniak übergossen, und damit bis zum Schmelzen des abgeschiedenen Naphtalins erhitzt; nachdem hierauf die Flüssigkeit bis zum Erstarren des Naphtalins erkaltet war, wurde sie filtrirt und in einer Platinschale vorsichtig bis zur vollkommenen Trockne verdampft. Es wurden auf diese Weise 1,038 Grm. pikrinsaures Ammoniak erhalten, welche 0,966 Grm. oder 64,40 p. C. Pikrinsäure entsprechen. Die Rechnung verlangt für gleiche Aequivalente 64,15 p. C., und auch

hier also hat sich, wie beim Benzin, ein Aequivalent Pikrinsäure mit einem Aequivalente Kohlenwasserstoff verbunden.

		In 100 Theilen berechnet.	gefunden.
Naphtalin	1600,00.	35,85.	
Pikrinsäure ...	2862,68.	64,15.	64,40.
	4462,68.	100,00.	

Die goldgelben Kristalle der Verbindung des Naphtalins mit der Pikrinsäure schmelzen bei + 149° C. zu einer klaren Flüssigkeit von tief orangegelber Farbe; es geht dabei keine Spur von Feuchtigkeit oder irgend eines anderen flüssigen Körpers weg, und es verflüchtigt sich nur ein wenig Naphtalin. Alcohol, Aether und Benzin lösen die Verbindung unverändert auf, und beim Verdunsten scheidet sie sich eben so wieder ab; Wasser dagegen entzieht bei der gewöhnlichen Temperatur den Krystallen oberflächlich Pikrinsäure. Beim Kochen mit Wasser verflüchtigt sich Naphtalin, indem die Verbindung sich langsam zersetzt, ein Theil des Naphtalins aber löst sich dabei in der Lösung der Pikrinsäure auf, und aus der kochend filtrirten Lösung setzen sich beim Erkalten feine mikroscopische Nadeln der Verbindung von Naphtalin mit Pikrinsäure ab, welche also ein wenig löslich in Wasser ist.

III. Pikrinsäure und der Kohlenwasserstoff $C^{21}H^{10}$.

Der Beschreibung dieser Verbindung muss ich einige vorläufige Mittheilungen aus einer Arbeit vorausschicken, welche ich bereits seit einiger Zeit über die festen Produkte der Destillation der Steinkohle unternommen habe. Das Material zu dieser Arbeit hatte ich auf folgende Weise erhalten. Eine grössere Menge des bei der Destillation des Steinkohlentheers zuletzt übergehenden schweren Oeles, welches ich vor einigen Jahren aus der Fabrik der Herren Kurtz, Cropper u. Comp. in Liverpool erhalten hatte, war längere Zeit einer niederen Temperatur ausgesetzt gewesen und hatte dabei eine beträchtliche Menge eines festen Körpers abgesetzt. Um diesen

von dem dickflüssigen Oele zu trennen, brachte ich zuerst die ganze Masse auf einen leinenen Spitzbeutel, und liess sie in der Kälte möglichst abtropfen, dann aber strich ich die auf dem Beutel zurückgebliebene schmierige, noch sehr viel von dem Oele enthaltende Masse in dünnen Lagen auf Fliesspapier, und erneuerte dieses so lange, bis endlich nach langem Liegen und vielmaligem Wechseln des Papiers das Produkt nur noch beim Drücken zusammenballte. Bei Versuchen über das Verhalten dieser Masse gegen Lösungsmittel erkannte ich bald, dass ich es mit einem Gemenge zu thun hatte, und durch Anwendung von Schwefelkohlenstoff, Benzin, Aether und Alcohol gelang es mir, dieses Gemenge in mehrere Substanzen zu zerlegen. Eine derselben erkannte ich bald als Paraffin, als ich aber die Charaktere der anderen mit den Beschreibungen der unter den Namen Anthracen, Pyren und Metanaphtalin in den Handbüchern aufgeführten Körper verglich, fand ich keinen derselben mit den meinigen völlig übereinstimmend, und musste also annehmen, dass entweder mir die sehr schwierige Trennung derselben von einander noch nicht hinreichend gelungen sei, oder dass die beschriebenen Körper, über welche man theils nur mit sehr kleinen Mengen gearbeitet hatte, nicht rein gewesen seien. Mit dem weiteren Studium dieses Gegenstandes beschäftigt war ich so glücklich, die im Eingange erwähnten interessanten Verbindungen zweier derselben mit Pikrinsäure zu entdecken, und da ich hoffte, nun ein bequemes Mittel zur Darstellung dieser Körper in reinem Zustande und zur Bestimmung ihres Atomgewichtes gefunden zu haben, so untersuchte ich vor allen Dingen diese Verbindungen. Die eine derselben, welche ein Produkt enthält, das sich ziemlich leicht in kochendem Alcohol löst, sich aber beim Erkalten dieser Lösung grossentheils wieder in voluminösen, blättrigkristallinischen Flocken von unbestimmbarer Form wieder ausscheidet, und dessen Schmelzpunkt ungefähr bei $+210 - 220^{0}$ C. liegt, erhielt ich, als ich dieses Prodnkt mit einem Ueberschusse von Pikrinsäure in Alcohol, Aether oder Benzin kochend löste, beim Erkalten dieser Lösungen in Kristallnadeln von schön rother Farbe. Durch Ammoniak auf gleiche Weise wie die obige Naphta-

linverbindung zersetzt gaben diese rothen Nadeln in mehreren Analysen von 57,6 bis 58,2 p. C. Pikrinsäure und von 41,4 bis 42,1 p. C. des fraglichen Körpers; die Elementaranalyse dieses Körpers zeigte mir aber, dass derselbe nicht nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehe, sondern dass in seine Zusammensetzung noch ein dritter, als Verlust bei der Analyse sich herausstellender Körper eingegangen sei. Da ich nun bei drei Analysen zu abweichende Resultate erhalten habe, um daraus eine Formel construiren zu können, und zwar namentlich: I, C 88,66 p. C., H 4,76 p. C., Verlust 6,58 p. C.; II, C 87,53 p. C., H 5,47 p. C., Verlust 7,0 p. C.; und III, C 88,17 p. C., H 5,55 p. C., Verlust 6,28 p. C.; so muss ich vermuthen, dass die untersuchte Verbindung mit Pikrinsäure noch ein Gemenge ist, und habe sie daher vorläufig zurückgelegt, bis weitere Untersuchungen diese Differenzen aufgeklärt haben werden.

Glücklicher war ich mit einem anderen aus jener Masse gewonnenen Körper, welchen es mir aber weder durch Alcohol noch durch Aether, sondern nur durch Anwendung von Benzin als Lösungsmittel mit Pikrinsäure zu verbinden gelang. Als ich diesen Körper mit überschüssiger Pikrinsäure in kochendem Benzin löste, erhielt ich beim Erkalten tiefrubinrothe Kristalle von ungefähr 2 Linien Länge und $^1/_4$ Linie Durchmesser, welche jedoch sich nicht zu genauen Messungen eigneten; mein verehrter College Hr. v. Kokscharoff hat aber dennoch die Güte gehabt, einige Untersuchungen über ihre Kristallform anzustellen, und mir Folgendes Behufs der Publikation darüber mitgetheilt.

»Die Kristalle sind rechtwinklige Prismen mit gerader Endfläche; das Prisma ist wahrscheinlich ein quadratisches, denn es findet sich fast an jedem Kristalle eine vertikale Fläche, welche zu der Fläche des Prisma unter einem Winkel von 161° 14′ geneigt ist, was nahezu die Neigung der Fläche des achtseitigen Prisma ∞P2 zu dem ersten quadratischen Prisma ist.«

Alcohol sowohl als Aether wirken zersetzend auf diese Verbindung ein, indem sie die Pikrinsäure viel leichter als den Kohlenwasserstoff lösen und daher erstere ausziehen·

letzteren aber grösstentheils ungelöst zurücklassen, so dass man, mit Alcohol wenigstens, die Pikrinsäure gänzlich ausziehen kann. Wasser entzieht schon bei gewöhnlicher Temperatur den Kristallen der Verbindung oberflächlich Pikrinsäure, was sowohl aus der gelblichen Farbe hervorgeht, welche es annimmt, als auch aus der weisslichen Schicht von Kohlenwasserstoff, welche sich in Folge dieses Verhaltens allmälig auf der Oberfläche der Kristalle bildet; bei erhöhter Temperatur ist diese Einwirkung viel bedeutender, erreicht aber ihre Grenze, sobald die Schicht von Kohlenwasserstoff undurchdringlich wird. Den Schmelzpunkt der Verbindung fand ich, als ich ihn im Oelbade in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre erhitzte, und mehrmals die Temperatur des Oelbades sowohl beim Schmelzen als auch beim Festwerden beobachtete, ungefähr bei + 170° C., während der des Kohlenwasserstoffs erst ungefähr bei + 210° C. liegt, eine Differenz, welche sich aus dem unter gleichen Verhältnissen von mir bei + 120 bis 125° C. beobachteten Schmelzpunkte der Pikrinsäure erklärt.

Bei der Analyse habe ich zwar für die Bestimmung der Pikrinsäure und des Kohlenwasserstoffs nur annähernde Resultate erhalten, dagegen aber hat mir die Elementaranalyse sowohl der Verbindung als auch des Kohlenwasserstoffs allein so übereinstimmende und genaue Resultate gegeben, dass ich über die wahre Zusammensetzung beider nicht den geringsten Zweifel mehr haben kann. Folgendes sind die Resultate aller dieser Analysen.

I, 1,000 Grm. gaben durch Ausziehen mit Ammoniak und Sammeln des Kohlenwasserstoffs auf einem gewogenen Filter 0,440 Grm. oder 44,00 p. C. Kohlenwasserstoff, und durch Abdampfen der Flüssigkeit 0,602 Grm. pikrinsaures Ammoniak; diese entsprechen aber 0,560 Grm. oder 56,00 p. C. Pikrinsäure.

II, 1,438 Grm. auf dieselbe Weise behandelt gaben 0,625 Grm. oder 43,46 p. C. Kohlenwasserstoff, und 0,873 Grm. pikrinsaures Ammoniak, welche 0,813 Grm. oder 56,54 p. C. Pikrinsäure entsprechen.

III, 0,329 Grm. des aus der Verbindung ausgeschiedenen

und durch Umkristallisiren aus Alcohol gereinigten Kohlenwasserstoffes gaben bei der Verbrennung nach den in meiner Abhandlung über die Zusammensetzung der Harmalaalkaloide [2]) beschriebenen Methode 0,170 Grm. Wasser, welche 0,0188888 Grm. oder 5,74 p. C. Wasserstoff entsprechen. Es wurde ferner erhalten 1,132 Grm. Kohlensäure im Kaliapparate, und 0,004 Grm. im Kalirohre, zusammen also 1,136 Grm., welche 0,3098212 Grm. oder 94,17 p. C. Kohlenstoff entsprechen.

IV, Von 0,420 Grm. desselben Präparates wurden auf gleiche Weise erhalten: 0,217 Grm. Wasser, welche 0,0241108 Grm. oder 5,74 p. C. Wasserstoff entsprechen; und Kohlensäure: im Kaliapparate 1,445 Grm. und im Kalirohre 0,005 Grm., zusammen also 1,450 Grm., welche 0,3954585 Grm. oder 94,15 p. C. Kohlenstoff entsprechen.

V, 0,882 Grm. der rothen Verbindung in ausgesuchten Kristallen gaben bei gleicher Behandlung 1,900 Grm. Kohlensäure im Kaliapparate, und 0,006 Grm. im Kalirohre, zusammen also 1,906 Grm., welche 0,5198233 Grm. oder 58,94 p. C. Kohlenstoff entsprechen. Beim Abnehmen des Chlorcalciumrohres von der Verbrennungsröhre floss ein Tropfen des erhaltenen Wassers in letztere zurück, und da hierbei die Aussenseite des Korkes ein wenig benetzt wurde, so musste, als das Wasser in Dampf verwandelt und durch einen Gasstrom wieder in das Chlorcalciumrohr zurückgetrieben wurde, ein kleiner Verlust entstehen. Die ganze Menge des erhaltenen Wassers betrug 0,241 Grm, welche 0,026777 Grm. oder 3,04 p. C Wasserstoff entsprechen.

VI, Von 0,626 Grm. derselben Substanz wurden ohne allen Verlust erhalten 0,177 Grm. Wasser, welche 0,0196665 Grm. oder 3,14 p. C. Wasserstoff entsprechen; und ferner: Kohlensäure im Kaliapparate 1,347 Grm. und im Kalirohre 0,006 Grm., zusammen also 1,353 Grm., welche 0,3690036 Grm. oder 58,95 p. C. Kohlenstoff entsprechen.

Aus den Analysen V und VI ergiebt sich, dass der Kohlenwasserstoff nur nach der Formel $C^{28}H^{10}$ zusammengesetzt

2) Bull. phys. math. XII. p. 17. — Journ. f. pr. Chem. LX p. 359.

sein kann, wie die Vergleichung der gefundenen Zahlen mit den berechneten zeigt.

		In 100 Theilen berechnet.	gefunden.
$C^{12} + ^{28}$	3000,00.	58,97.	58,94.
$H^{8} + ^{10}$	162,50.	3,19.	3,14.
N^{2}	525,18.	10,32.	
O^{14}	1400,00.	27,52.	
	5087,68.	100,00.	

Für die Formel des Kohlenwasserstoffs sind diese Zahlen unbedingt entscheidend; ohne sie könnte die Zusammensetzung desselben noch durch manche andere Formel ausgedrückt werden, wie z. B. durch $C^{24}H^{9}$, welche 91,12 p. C. Kohlenstoff und 5,88 p. C Wasserstoff verlangt, oder durch $C^{30}H^{11}$, welche 94,24 p. C. Kohlenstoff und 5,76 Wasserstoff fordert. Allein in Verbindung mit Pikrinsäure würde erstere Formel 56,54 p. C. Kohlenstoff, letztere aber 60 00 p. C. verlangen: Zahlen, welche für den vollkommen untadelhaften Gang der Analysen viel zu sehr mit den erhaltenen differiren, als dass sie einige Wahrscheinlichkeit für sich hätten.

Die für den Kohlenwasserstoff erhaltenen Zahlen stimmen ihrerseits vollkommen mit den nach der Formel $C^{28}H^{10}$ berechneten, wie folgende Zusammenstellung zeigt.

		In 100 Theilen berechnet.	gefunden.
C^{28}	2100,00.	94,38.	94.16.
H^{10}	125,00.	5,62.	5,74.
	2225.00.	100,00.	99,90.

Obgleich ich nun auf diese Weise die Zusammensetzung des in Rede stehenden Kohlenwasserstoffes mit Bestimmtheit ausgemittelt zu haben glaube, und dabei eine Formel erhalten habe, welche keiner der bis jetzt für derartige Körper aufgestellten entspricht, so wage ich es bei dem jetzigen Standpunkte unserer Kenntnisse über die ihm verwandten und nahestehenden Körper dennoch nicht, ihn schon jetzt mit einem Namen zu belegen. Seinen Eigenschaften zufolge stimmt

er in vielem mit Laurent's Pyren überein, unterscheidet sich aber davon wesentlich sowohl in der Zusammensetzung als auch hauptsächlich durch seinen viel höheren Schmelzpunkt. Allein auch mit dem Anthracen besitzt er Aehnlichkeit, und nur ein sorgfältiges weiteres Studium aller dieser Körper, zu welchem ich die nicht unbedeutende Menge von Material, welche ich aus der obenerwähnten Masse noch zu gewinnen hoffe, bald zu benutzen gedenke, kann diese Verhältnisse aufklären.

Hier sei es mir erlaubt, noch auf einen Zusammenhang aufmerksam zu machen, in welchem der Kohlenwasserstoff $C^{26}H^{10}$ mit Benzin und Naphtalin gedacht werden kann. Betrachtet man nämlich die Formeln:

$$C^{12}H^{6}$$
$$C^{20}H^{8}$$
$$C^{28}H^{10}$$

so findet man, dass das Naphtalin sich vom Benzin durch einen Mehrgehalt von $C^{8}H^{2}$ unterscheidet, und dass, wenn man $C^{8}H^{2}$ der Formel des Naphtalins hinzufügt, man die des neuen Kohlenwasserstoffs erhält. Denkt man sich nun auch im Benzin den Kohlenwasserstoff $C^{8}H^{2}$ enthalten, so würde das Benzin durch die Formel $C^{4}H^{4} + C^{8}H^{2}$ ausgedrückt werden können, das Naphtalin aber derselben Formel mit Verdoppelung, und der dritte Kohlenwasserstoff mit Verdreifachung des zweiten Gliedes entsprechen, wie es folgende Zusammenstellung zeigt:

$$C^{4}H^{4} + C^{8}H^{2} = C^{12}H^{6}.$$
$$C^{4}H^{4} + 2(C^{8}H^{2}) = C^{20}H^{8}.$$
$$C^{4}H^{4} + 3(C^{8}H^{2}) = C^{28}H^{10}$$

Weit entfernt, diese Formeln für rationelle ausgeben zu wollen, glaubte ich doch diese Verhältnisse nicht unerwähnt lassen zu dürfen, da dergleichen Ansichten zu weiteren Schlüssen und Forschungen Veranlassung geben können.

(Aus dem *Bull. phys.-mathém. T. XVI. No.* 11.)

$\frac{6}{18}$ November 1857.

Ueber die Produkte der Einwirkung der Salpetersäure auf die Phensäure [1]); von J. Fritzsche.

Im Jahre 1839 habe ich im 5ten Bande des *Bulletin scientifique p.* 159 eine kurze Notiz über einen flüchtigen, die Eigenschaften einer Säure besitzenden Körper veröffentlicht, welchen ich in sehr geringer Menge bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Indigo erhalten hatte. Spätere Bemühungen, diesen Körper in grösserer, zu einer Untersuchung hinreichenden Menge zu erhalten, blieben fruchtlos, und ich war daher lange Zeit nicht im Stande, weitere Mittheilungen darüber zu machen. Im Jahre 1854 endlich bemerkte ich denselben charakteristischen Geruch, welcher mich zur Entdeckung jenes Körpers geführt hatte, auch bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Phensäure, fand dass dieser Geruch von derselben Substanz herrühre, und war nun bald so glücklich, eine sichere Methode zu ihrer Darstellung in beliebiger Menge auszumitteln. Aus der Analyse sowohl der freien Säure als auch des Silbersalzes erkannte ich, dass diese Säure identisch ist mit dem Körper, welchen Professor Hofmann im Jahre 1850 in der neunten Abtheilung seiner Beiträge zur Kenntniss der flüchtigen organischen Basen unter dem Namen Nitrophenol als Produkt der Einwirkung von

1) Ich werde mich in dieser Abhandlung vorzugsweise der in Gerhardt's *Traité de Chimie organique* angenommenen Nomenclatur bedienen.

salpetriger Säure auf Anilin und von Salpetersäure auf Phenol kurz erwähnt (*Ann. d. Ch. u. Pharm. LXXV. p.* 359), dessen Zusammensetzung er durch die Formel $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_5\\NO_4\end{matrix}\right\}O_2$ ausdrückt und dessen weiteres Studium er sich vorbehalten hatte [2]). Dieser Umstand hat mich nun zwar nicht von einer weiteren Verfolgung dieses Gegenstandes abgehalten, wohl aber veranlasst, zur Vermeidung aller Collisionen vor der Publikation meiner Resultate Hofmann's weitere Mittheilungen abzuwarten. Nachdem nun jetzt Hofmann in Folge einer Besprechung bei der Versammlung der Naturforscher in Wien seine Resultate publicirt und mir die weitere Untersuchung dieses Capitels überlassen hat [3]), schreite ich zur Publikation meiner Arbeit, welche ausser der Nitrophensäure noch eine andere, mit ihr sich gleichzeitig bildende neue Säure kennen lehren soll.

Die Einwirkung der Salpetersäure auf die Phensäure ist schon im Jahre 1841 von Laurent studirt worden [4]), welcher fand, dass dieselbe äusserst heftig ist, und dass jeder Tropfen Salpetersäure, welchen man auf Phensäure fallen lässt, ein Zischen erzeugt, wie glühendes Eisen, welches in Wasser getaucht wird. Als Produkte dieser Einwirkung erhielt Laurent die schon lange vorher bekannte, aber erst durch die Entdeckung der Phensäure hinsichtlich ihrer Constitution richtig erkannte [5]) Trinitrophensäure, und die neue Binitrophensäure. Diesen beiden Substitutionsprodukten hat nun Hofmann das erste, bis dahin fehlende Glied, die (Mono)Nitrophensäure hinzugefügt, als welche sich auch ein von mir schon viel früher beobachtetes Produkt der Einwirkung der Salpetersäure auf Indigo ergeben hat. Diese drei Säuren sind aber die einzigen bis jetzt ge-

2) S. *Quart. Journ. of the Chem. Soc. III. p. 233.* Dort ist die betreffende Abhandlung nicht als 9te, sondern als 8te Abtheilung bezeichnet. Die 8te Abtheilung der deutschen Abhandlung findet sich in diesem Journale *III.* p. 279 als besondere Abhandlung.

3) *Ann. der Ch. u. Pharm. CIII p. 347. 1857.*

4) *Ann. de Ch. et de Phys. III. p. 200. 1841.*

5) *Ann. de Ch. et de Phys. II. p. 252. 1841.*

man charakterisirten Produkte der Einwirkung der Salpetersäure auf die Phensäure. Zwar sagt Laurent in seiner ersten vorläufigen, an die Pariser Akademie gerichteten Notiz über die Phensäure, welche er damals noch als Kreosot bezeichnet [6]), dass man daraus durch Salpetersäure nach und nach drei kristallisirte Säuren erhalte, und da er die flüchtige Nitrophensäure deshalb nicht kennen konnte, weil er zur Darstellung der Nitrokörper nicht die reine Phensäure, sondern unmittelbar das sie enthaltende, zwischen + 160 — 190° kochende Steinkohlenöl anwendete, wahrscheinlich auch nur deshalb die flüchtigen, bei dieser Einwirkung auftretenden Produkte unbeachtet liess, so muss ich annehmen, dass er damals schon die bereits oben erwähnte neue Säure gekannt habe, dass ihm aber, da alle weiteren Mittheilungen darüber fehlen, ihre Darstellung später nicht wieder gelungen sei. Ausser diesen Säuren erwähnt Runge [7]) eines aus der Carbolsäure durch Salpetersäure entstehenden schwarzen Harzes, so wie eines rothbraunen, in Natronlauge mit dunkelgelbbrauner Farbe löslichen Körpers, und endlich führt auch Hofmann [8]) an, dass bei der Einwirkung der Salpetersäure auf eine Lösung der Phensäure in Wasser die Flüssigkeit braun werde, und Harz ausscheide.

Meinen Erfahrungen zufolge treten nun ausser allen den bereits angeführten Produkten bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Phensäure, wenigstens unter den sogleich näher anzugebenden Umständen, noch Cyanwasserstoff und Ammoniak auf; ausserdem aber ist es mir gelungen, aus dem harzartigen Körper zwei Säuren auszuziehen, von denen die eine kristallinisch und mit der Nitrophensäure gleich zusammengesetzt, aber nicht wie diese flüchtig ist, die andere aber eine amorphe, der Humussäure in ihren Eigenschaften sehr ähnliche Masse darstellt. Ich beginne mit der Nitrophen-

6) *Compt. rend. XI. p. 124. 1840.* Diese Notiz ist weder in die Annalen der Chemie und Pharmacie, noch in das Journal für praktische Chemie übergegangen.

7) *Pogg. Ann. XXXII. p. 314. 1834.*

8) *An. der Ch. u. Pharm. CIII. p. 349. 1857.*

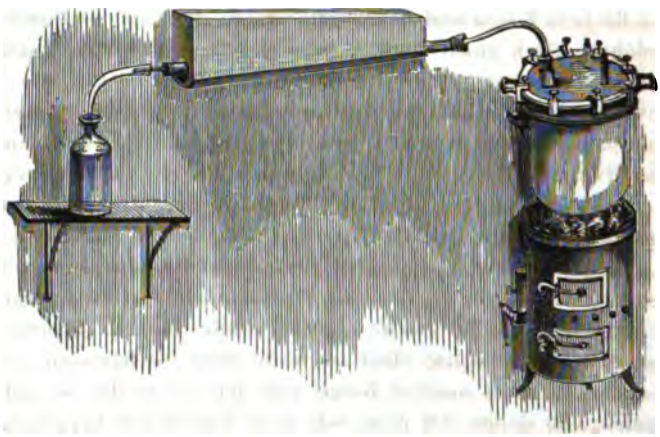
säure, über welche ich manches, die Untersuchungen von Hofmann ergänzendes mitzutheilen habe.

I. Nitrophensäure.

Wasserstoffsalz (Freie Säure). Die Darstellung dieser Säure gelingt sehr leicht und unfehlbar, wenn man 2 Theile kristallisirte oder wenigstens kristallisirt gewesene Phensäure in 100 Theilen heissen Wassers löst, dieser heissen Auflösung 3 Theile rauchender Salpetersäure von 1,510 sp. Gew. (50° Baumé) hinzufügt und nun destillirt. Schon beim Eintragen der Salpetersäure findet eine reichliche Entwickelung rother Dämpfe statt, die farblose Lösung der Phensäure färbt sich braun, und wenn man die so entstandene Flüssigkeit nach der Uebersättigung mit Ammoniak der Destillation unterwirft, so erhält man als Destillat eine goldgelbe Lösung eines flüchtigen Ammoniaksalzes, aus welchem man durch Destillation mit etwas Schwefelsäure eine gelbe, ölartige, mit Alkalien rothe Salze bildende Säure erhält, welche ich für ein Gemenge von Phensäure mit Nitrophensäure zu halten geneigt bin. Erhitzt man jedoch jene braune Flüssigkeit bis zum Sieden, so findet eine viel energischere Einwirkung statt, es entwickeln sich eine kleine Weile lang stürmisch rothe Dämpfe, ein harzartiger halbflüssiger Körper scheidet sich aus, und Tropfen von Nitrophensäure gehen mit den Wasserdämpfen über. Im Anfange der Destillation wird die harzartige Masse gewöhnlich von den in ihr eingeschlossenen Gasblasen auf der Oberfläche der Flüssigkeit erhalten, bald aber sinkt sie zu Boden, und dann giebt sie Veranlassung zu einem stossweisen und unregelmässigen Kochen der Flüssigkeit, wodurch die Operation in Glasgefässen sehr langwierig und unangenehm wird. Ich habe deshalb die Darstellung der Nitrophensäure in einem Platingefässe vorgenommen, welches ich zu dieser und zu anderen derartigen Operationen für das chemische Laboratorium der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften habe anfertigen lassen, und dessen Beschreibung ich deshalb nicht für überflüssig halte, weil es seinem Zwecke vollkommen ent-

spricht und mir ausgezeichnete Dienste leistet. Es besteht dieser Apparat aus einem cylindrischen, kesselartigen Gefässe von ungefähr 9 Zoll Höhe und 8 Zoll Durchmesser, mit flachem Boden und fingerbreit umgelegtem flachen Rande, welches durch einen Deckel geschlossen und in ein Destillationsgefäss umgewandelt werden kann. Dieser ein wenig gewölbte Deckel hat nahe an seinem flachen Rande, welcher auf den des Kessels passt, eine ringsum gehende, rinnenförmige Vertiefung, welche die sich auf dem Deckel verdichtende Flüssigkeit verhindern soll, zu dem zwischen den beiden Rändern liegenden Pappringe zu gelangen; in ihn sind mit Gold drei kurze, gezogene Platinröhren eingelöthet, von denen die eine von $^7/_8$ Zoll im Durchmesser für das Dampfableitungsrohr, die zweite $^1/_2$ Zoll weite für ein Thermometer, und die dritte eben so weite zum Nachgiessen bestimmt ist. Zwei eiserne Ringe von der Breite des Kesselrandes, von denen der eine, mit zwei Handhaben versehene von unten über den Kessel gezogen, der andere aber auf den Rand des Deckels gelegt wird, werden durch 8 mit Schrauben versehene eiserne Klammern zusammengepresst, und so ein luftdichter Verschluss hervorgebracht. So vorbereitet wird der Kessel in einen eisernen in der Mauer befestigten Ring eingehängt und durch Holzkohlen mittelst eines Ofens geheizt, welcher auf einem in der Mauer befestigten Zapfen beweglich ist, und dadurch vom Kessel mit Leichtigkeit beliebig entfernt werden kann. Als Kühlvorrichtung bediene ich mich eines gezogenen Platinrohrs von ungefähr 6 Fuss Länge und $^1/_2$ Zoll Durchmesser, welches mit seinem oberen umgebogenen Ende mittelst eines Korkes in das weite Rohr im Deckel eingesetzt wird, und dessen gerader Theil in einer Länge von 3 Fuss durch ein kupfernes, muldenartiges, auf zwei in der Mauer befestigten Haken hängendes Gefäss von beiläufig 6 Zoll Breite geht, in welchem das Kühlwasser durch Eis kalt gehalten wird, wobei mir allerdings unsere vortrefflichen, in jedem Hause befindlichen Eiskeller sehr zu statten kommen. Endlich ist noch in der Mauer ein Klapptisch für den Recipienten befestigt, zu welchen ich gewöhnliche Medicingläser benutzte,

welche durch ein auf das Kühlrohr gestecktes gläsernes Knie mit diesem verbunden werden. Die hier beigefügte Zeichnung



giebt ein Bild des ganzen Apparates, in welchem ich bis drei Unzen Phensäure auf einmal behandelt, und im Verlaufe einer Stunde mit Leichtigkeit 3 bis 4 Pfund Flüssigkeit abdestillirt habe.

Bei der auf diese Weise ausgeführten Operation geht zuerst ziemlich viel Nitrophensäure als ölartige Tropfen über, welche bei ganz kalt gehaltenem Kühlrohre theilweise darin erstarren und sich festsetzen, weshalb ich gewöhnlich erst in der zweiten Hälfte der Destillation stark zu kühlen angefangen habe. Im Verlaufe der Operation gehen endlich keine Tropfen von Nitrophensäure mehr über, sondern nur noch eine mehr oder weniger gesättigte wässrige Lösung derselben, aus deren ersten Portionen wenigstens sich beim Erkalten bis zu 0° kristallinische Nadeln der Säure abscheiden [9]). Aus der von der Säure abfiltrirten Flüssigkeit kann

9) Diese durch Erkalten abgeschiedenen Nadeln sind stets rein, während die in Tropfen übergegangene Säure oft eine fremdartige, orangegelbe Färbung zeigt; wenn man nach dem Abfiltriren der Flüssigkeit

man, auch wenn sie durch Erkalten nichts mehr absetzt, durch Destillation noch Nitrophensäure abscheiden, welche anfangs in Tropfen dann aber als wässrige Lösung übergeht. meine ganze Ausbeute an dieser Säure betrug gewöhnlich gegen 20 p. C. von dem Gewichte der angewendeten Phensäure.

Wendet man ein geringeres Verhältniss von Salpetersäure zur Phensäure an, als das oben angeführte, so erhält man keine oder nur wenig feste Nitrophensäure, sondern vorzugsweise das schon obenerwähnte gelbe, auch bei 0° flüssig bleibende, ölartige Produkt, welches noch näher zu untersuchen ist. Ein grösseres Verhältniss von Salpetersäure hat bis auf einen gewissen Punkt keinen nachtheiligen Einfluss auf die Bildung der flüchtigen Nitrophensäure, allein im Rückstande erhält man dann neben der humusartigen Säure verhältnissmässig weniger von der neuen Säure, sondern vorzugsweise Binitrophensäure. Trinitrophensäure bedarf zu ihrer Bildung eines viel grösseren Ueberschusses von Salpetersäure, und ich habe sie bis jetzt aus den Produkten der Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Phensäure niemals abscheiden, sondern höchstens auf ihr Vorhandensein aus dem bitteren Geschmacke schliessen können.

Die bei dem oben beschriebenen Verfahren mit der Nitrophensäure zugleich übergehende wässrige Flüssigkeit enthält als Nebenprodukt Cyanwasserstoff, nach welchem sie stark riecht, und von dessen Gegenwart ich mich noch weiter durch Niederschlagen mit Silbersalzen und Behandeln des Niederschlages mit Schwefelsäure überzeugt habe. Diese Flüssigkeit enthält ferner eine oder mehrere Oxydationsstufen des Stickstoffs, und beim Stehen sieht man in ihr eine langsame Entwickelung von einzelnen Gasblasen vor sich gehen, über deren Natur ich noch keine weitere Untersuchung angestellt

---

von der durch Erkalten festgewordenen orangegelben Säure das dieselbe enthaltende Filter zwischen Fliesspapier legt, so zieht sich beim Trocknen ein ölartiger orangefarbener Körper in das Filter ein, und die Nitrophensäure bleibt ziemlich rein mit ihrer charakteristischen hellgelben Farbe zurück.

habe. Setzt man die Destillation sehr lange fort, so sieht man endlich, namentlich bei etwas grösserem Verhältnisse von Salpetersäure, wieder ein kristallinisches Produkt im Destillate auftreten. dieses ist aber nicht Nitrophensäure, sondern Binitrophensäure, welche sich aus concentrirten Lösungen in geringer Menge mit den Wasserdämpfen verflüchtigt; kleine Mengen dieser Säure erhält man auch gewöhnlich als Rückstand, wenn man die Flüssigkeit, aus welcher man die Nitrophensäure durch Filtriren und nachheriges Destilliren abgeschieden hat, bei gelinder Wärme verdampft.

Der Rückstand im Destillationsgefässe, welcher aus zwei Theilen, einer rothgelben Flüssigkeit und der obenerwähnten harzartigen Masse besteht, wird bei der Beschreibung der in ihm enthaltenen neuen Säure ausführlich abgehandelt werden, hier will ich nur anführen, dass die Flüssigkeit beim Uebersättigen mit Aetzalkalien reichlich Ammoniak entwickelt. Da die Phensäure keinen Stickstoff enthält, so können dieses Ammoniak sowohl, als auch der im Destillate enthaltene Cyanwasserstoff, ihren Stickstoff nur aus der Salpetersäure entnommen haben und einem complicirten Zersetzungsprocesse ihre Entstehung verdanken.

Die auf die obenangegebene Weise erhaltene rohe Nitrophensäure kann man auf verschiedene Weise reinigen. Entweder unterwirft man sie, nach dem Abfiltriren von der Cyanwasserstoff haltigen Flüssigkeit, einer nochmaligen Destillation mit Wasser, wobei sie viel reiner übergeht [10]) und namentlich die warm übergehende, von der ausgeschiedenen Säure abfiltrirte Flüssigkeit durch Abkühlen bis 0° eine ganz reine Säure in hellgelben Nadeln absetzt; oder man lässt die von der wässrigen Flüssigkeit durch Filtriren getrennte Säure auf dem Filter trocknen, wobei das flüssige Produkt

10) Die dabei zurückbleibende Flüssigkeit enthält einen noch näher zu untersuchenden orangefarbenen Körper, welcher sich daraus beim Erkalten und freiwilligen Verdampfen in ölartigen, allmälig zu Kristallnadeln erstarrenden Tröpfchen ausscheidet. Bei zu lange fortgesetzter Destillation geht er theilweise wieder mit über.

sich grossentheils in das Papier einzieht, und kristallisirt sie nun aus Alcohol um. In diesem ist sie in der Wärme sehr viel leichter löslich als bei der gewöhnlichen Temperatur, und eine bei etwas erhöhter Temperatur gesättigte Lösung setzt beim Erkalten nadelförmige Kristalle ab; löst man diese in Aether und lässt die Lösung in einem engen und hohen Cylinder freiwillig verdampfen, so erhält man zolllange und grössere Prismen, welche jedoch nur selten einzelne Individuen darstellen, sondern gewöhnlich aus einer Menge auf eine solche Weise verwachsener Kristalle bestehen, dass man ihre Form nicht bestimmen kann.

Obgleich die Nitrophensäure in ihren hauptsächlichsten Eigenschaften bereits von Hofmann beschrieben worden ist, so halte ich es doch nicht für überflüssig hier eine vollständige Charakteristik derselben zu geben.

Die Nitrophensäure ist ein kristallinischer Körper von hellgelber, ein wenig in's Grünliche spielender Farbe, aromatischem, an gebrannten Zucker erinnerndem Geruche und süssem, aromatischem Geschmacke. Bei +45°C. bildet sie ein gelbes, durchsichtiges Oel und erstarrt bei dieser Temperatur wieder zu einer kristallinischen Masse. Dieser Schmelzpunkt liegt etwas höher als der von Hofmann angegebene (42°), und der Erstarrungspunkt differirt sogar um 19°, was ich mir nur durch die Annahme erklären kann, dass Hofmann ein nicht ganz reines, eine Beimengung von der obenerwähnten ölartigen Säure enthaltendes Präparat zu seinen Schmelzversuchen angewendet habe. Meine Versuche sind mit ganz reiner, aus Aether kristallisirter Säure, und zwar mit einer Menge von 15 Gramm, und mit einem Thermometer von Greiner jun. in Berlin angestellt worden, und haben übereinstimmende Resultate gegeben, gleichviel ob ich die Säure für sich oder unter Wasser schmolz. Den Kochpunkt der Säure fand ich mit demselben Thermometer bei +214°C, also ganz nahe übereinstimmend mit dem von Hofmann gefundenen (216°).

In Wasser ist die Nitrophensäure bei der gewöhnlichen Temperatur nur sehr wenig löslich, giebt aber beim Schütteln selbst mit vollkommen von Ammoniak freiem Wasser eine

deutlich gelbe Lösung, welche einen süsslich aromatischen Geschmack besitzt, und blaues Lackmuspapier deutlich röthet. Bei erhöhter Temperatur nimmt ihre Löslichkeit bedeutend zu, und schon aus einer beim Schmelzpunkte der Säure gesättigten Lösung scheiden sich beim Erkalten bis zu 0° feine, nadelförmige Kristalle aus; eine bei noch höherer Temperatur gesättigte Lösung trübt sich beim Erkalten zuerst durch Ausscheidung kleiner Tröpfchen flüssiger Säure, später aber bilden sich darin lange Kristallnadeln.

In Alcohol ist die Nitrophensäure schon bei der gewöhnlichen Temperatur leicht löslich, sehr viel leichter aber bei erhöhter Temperatur, und eine in der Siedhitze gesättigte Lösung erstarrt nach dem Erkalten gänzlich zu einer aus Kristallnadeln bestehenden Masse, welche die Mutterlauge wie ein Schwamm aufgesaugt enthält. Aus verdünnteren Lösungen schiesst die Säure in langen, glänzenden Nadeln an, aber messbare Kristalle konnte ich aus alcoholischen Lösungen nicht erhalten.

In Aether ist die Nitrophensäure bei der gewöhnlichen Temperatur sehr viel leichter löslich als in Alcohol und in erhöhter Temperatur nimmt diese Löslichkeit noch bedeutend zu. Aehnlich verhalten sich Benzin und Schwefelkohlenstoff.

Ueber die Kristallform der Nitrophensäure wird mein verehrter College Hr. v. Kokscharow, welcher auf meine Bitte einige messbare Kristalle zu untersuchen die Güte gehabt hat, später Mittheilungen machen.

Bei der Analyse [11]) erhielt ich folgende Resultate. 0,653 Grm. aus Aether kristallisirter und dann geschmolzener Säure gaben bei der Verbrennung im Platinschiffchen: Kohlensäure 1,226 Grm. im Kaliapparate und 0,016 Grm. im Kalirohre, also im Ganzen 1,242 Grm., welche 0,3387306 Grm. oder 51,87 p. C. Kohlenstoff entsprechen; und Wasser 0,215 Grm., welche 0,0238886 Grm. oder 3,66 p. C. Wasserstoff entsprechen. Bei so gut mit der Berechnung sowohl als auch mit den von Hofmann erhaltenen Resultaten übereinstim-

11) 1854 ausgeführt.

menden Zahlen habe ich sowohl weitere Analysen als auch die Bestimmung des Stickstoffs als überflüssig unterlassen.

		In 100 Theilen berechnet	gefunden
C^{12}	900,00.	51,80.	51,87.
H^5	62,50.	3,60.	3,66.
N	175,06.	10,07.	
O^6	600,00.	34,53.	
	1737,56.	100,00.	

Durch Vereinigung mit den Basen bildet die Nitrophensäure Verbindungen, deren Farbe entweder prächtig scharlachroth oder orangefarben ist; mehreren Salzen kommen beide Farben zu, dann aber unterscheiden sich die verschieden farbigen Salze durch den Wassergehalt. Die Verwandtschaft der Nitrophensäure zu den Basen ist geringer als die der Kohlensäure, denn ich fand, dass sie nur in besonderen Fällen Kohlensäure auszutreiben vermag, und dass im Gegentheile, aus den Lösungen des Barium-, Strontium- und Calciumsalzes wenigstens, beim Stehen an der Luft aus vollkommen neutralen Lösungen kleine Mengen kohlensaurer Salze sich ausscheiden. Hofmann führt an, dass wenn man Nitrophenol mit Kali, Natron oder Ammoniak übergiesst, dasselbe sogleich in kristallinische Verbindungen von prächtig scharlachrother Farbe umgewandelt werde, dies kann ich aber hinsichtlich der Farbe nur für das Natron bestätigen, denn durch einen Ueberschuss der Base ausgeschieden erhielt ich das Kaliumsalz jederzeit orangefarben, und das Ammoniumsalz konnte ich immer nur von einer diesem Kaliumsalze gleichen Orangefarbe erhalten. Schon in meiner vorläufigen Notiz habe ich erwähnt, dass das Kaliumsalz in einer dünnen, durch Verdampfen der Lösung auf einer Glasplatte erhaltenen Schicht einen Dichroismus zeigt, indem dasselbe nur bei durchfallendem Lichte orangefarben, bei auffallendem aber blaugrün (es muss eher goldgrün genannt werden) erscheint; jetzt kann ich hinzufügen, dass dieser Dichroismus nur gewissen Flächen zukommt, und dass auch

das Natriumsalz dieselbe Erscheinung, nur in geringerem Grade zeigt.

Ammoniumsalz. Wenn man Nitrophensäure mit Hilfe von Wärme in Ammoniakflüssigkeit auflöst, so erstarrt diese Lösung beim Erkalten zu einer blättrigen Krystallmasse von orangegelber Farbe, und es scheidet sich sogar aus einer neutralen Auflösung, welche nur 10 p. C. des Salzes enthält, beim Erkalten viel davon aus. Durch Pressen zwischen Fliesspapier kann man das Salz in ziemlich trocknem Zustande erhalten, allein beim Liegen an der Luft fängt es, namentlich in feuchtem Zustande, augenblicklich an, Ammoniak abzugeben und sich mit einer Rinde von Kristallen der Säure zu überziehen; allmälig entweicht alles Ammoniak vollkommen und deshalb ist diese Methode zur Darstellung der Verbindung nicht zu empfehlen. Besser gelingt es, dieses Salz in trocknem Zustande zu erhalten, wenn man in eine Lösung von Nitrophensäure in wasserfreiem Aether trocknes Ammoniakgas leitet, wobei sich das Salz in blättrigen Kristallen ausscheidet, welche man durch Filtriren, Abwaschen mit Aether und schnelles Pressen zwischen Fliesspapier als zusammengebackene, trockne, kristallinische Masse erhält. Zwei Portionen eines solchen Salzes haben sich bei mir jetzt schon länger als ein Jahr beim Aufbewahren in mit gut eingeriebenen Glasstöpseln versehenen Glasgefässen unverändert erhalten, und nur eine derselben zeigt auf ihrer Oberfläche und an den Wänden des Gefässes einige wenige, sehr kleine Gruppen von Kristallen der Säure.

Kaliumsalz. Man erhält dieses Salz, wenn man in einer Lösung von Aetzkali in 90procentigem Alcohol Nitrophensäure im Ueberschusse auflöst; bei gehöriger Concentration der Flüssigkeit kristallisirt daraus beim Erkalten das Salz in flachen Nadeln von orangerother Farbe. Beim Erhitzen bis zu + 120 bis 130° C. nimmt dieses Salz unter Wasserverlust eine tiefrothe Farbe an, welche es auch nach dem Erkalten eine Zeitlang behält, bis sie durch Anziehen von Wasser allmälig wieder in die orangerothe übergeht. Bei der Analyse gab dieses Salz folgende Resultate: 0,491 Grm. des orangerothen Salzes verloren beim Erhitzen bis + 120° C. 0,023 Grm. oder

4,68 p. C. Wasser; 0,214 Grm. dieses getrockneten Salzes gaben beim Behandeln mit Salzsäure 0,090 Grm. Chlorkalium, welche 0,0472203 Grm. oder 22,07 p. C. Kalium entsprechen. Demzufolge ist das getrocknete Salz wasserfrei, und das orangerothe enthält 1 Aequivalent Wasser.

		In 100 Theilen berechnet	gefunden
1 Aeq. Nitrophensäure — H =	1725,06.	77,90.	
1 • Kalium	489,30.	22,10.	22,07.
•	2214,36.	100,00.	
1 Aeq. Kaliumsalz ...	2214,36.	95,165.	
1 • Wasser	112,50.	4,835.	4,68.
1 Aeq. wasserhaltiges Salz	2326,86.	100,000.	

Zur Darstellung dieses Salzes kann man sich auch der von Hofmann für das Natriumsalz angegebenen Methode bedienen, indem man die Säure zuerst mit Hilfe von wenig Aetzkali in Wasser löst, dann dieser Lösung einen grossen Ueberschuss von Aetzkali zusetzt, wodurch das Salz grösstentheils in feinen, orangefarbenen Nadeln gefällt wird, und nun durch einen mit grob gestossenem Glase halb angefüllten Trichter filtrirt, auf welchem das Salz zurückbleibt. Legt man dieses nun auf einen porösen Körper, z. B. einen Ziegelstein, so wird die noch zwischen den Kristallen befindliche Mutterlauge grösstentheils von ihm eingesogen, der Rest des den Kristallen noch anhängenden Aetzkalis zieht Kohlensäure aus der Luft an, und durch Ausziehen der trocknen Masse mit 90procentigem Alcohol erhält man eine Lösung des Kaliumsalzes, welche entweder beim Erkalten oder beim Verdampfen des Alcohols ein reines Präparat liefert.

Natriumsalz. Auf die Bereitung dieses in Wasser sehr leicht löslichen Salzes ist alles das anwendbar, was ich vom Kaliumsalze angeführt habe; gleich dem Kaliumsalze wird es aus seiner wässrigen Lösung durch überschüssiges Aetznatron niedergeschlagen, allein nicht wie dieses in orangefarbenen, sondern in scharlachrothen Nadeln. Beim Umkristallisiren aus 90procentigem Alcohol erhielt ich es in

scharlachrothen, sehr dünnen, blattartigen Kristallen, welche beim Erhitzen bis + 120° C. keinen Verlust erlitten. Da dieses Salz jedenfalls dasselbe ist, dessen Analyse Hofmann mitgetheilt hat, so habe ich die Wiederholung derselben für überflüssig gehalten. Ein orangefarbenes Salz darzustellen ist mir nicht gelungen.

Bariumsalz. Ich habe dieses Salz dargestellt indem ich eine wässrige Lösung von Aetzbaryt mit einem Ueberschusse von Nitrophensäure in einem Destillationsgefässe so lange kochte, bis alle überschüssige Säure entwichen war und nun filtrirte; beim Erkalten der Flüssigkeit setzten sich daraus prachtvoll scharlachrothe, tafelförmige Kristalle ab, und beim allmäligen freiwilligen Verdampfen der Mutterlauge wurden noch eben solche Kristalle erhalten, deren kristallographische Beschreibung Hr. v. Kokscharow später ebenfalls mittheilen wird. In erhöhter Temperatur erleiden diese Kristalle keinen Verlust und keine Veränderung in ihrem Aussehen; die Analyse hat gezeigt dass sie das wasserfreie Salz sind, denn 0,488 Grm. davon gaben durch Behandeln mit Salzsäure 0,245 Grm. wasserfreies Chlorbarium, welche 0,1614623 Grm. oder 33,09 p. C. Barium entsprechen.

		In 100 Theilen berechnet	gefunden
1 Aeq. Nitrophensäure — H =	1725,06.	66,82.	
1 » Barium.....	856,77.	33,18.	33,09.
	2581,83.	100,00.	

Strontiumsalz. Verfährt man bei der Darstellung dieses Salzes ganz auf die beim Bariumsalze angegebene Weise, so erhält man beim Erkalten der Flüssigkeit orangefarbene, blättrige Kristalle. Beim Verdampfen der Mutterlauge schossen neben orangefarbenen auch scharlachrothe Kristalle von anderer Form an, diese aber erwiesen sich bei der Untersuchung als Kristalle des Bariumsalzes, von einer Verunreinigung des angewendeten Aetzstrontians mit Aetzbaryt herrührend. Auf gleiche Weise erhielt ich aus den letzten Portionen der Mutterlauge des Bariumsalzes orangefarbene Kristalle, welche sich als Strontiumsalz erwiesen.

Bei der Analyse verloren 0,433 Grm. des orangefarbenen, lufttrockenen Strontiumsalzes beim Erhitzen bis + 130° C. 0,057 Grm. oder 13,16 p. C. Wasser; und 0,219 Grm. des bei + 130° C. getrockneten Salzes gaben bei der Behandlung mit Schwefelsäure 0,109 Grm. schwefelsaures Strontium, welche 0,051894 Grm. oder 23,7 p. C. Strontium entsprechen. Demzufolge ist das bei + 130° C. getrocknete Salz wasserfrei, und das nicht getrocknete enthält 3 Aequivalente Kristallwasser.

		In 100 Theilen berechnet	gefunden
1 Aeq. Nitrophensäure — H =	1725,06.	75,96.	
1 » Strontium	545,93.	24,04.	23,70.
	2270,99.		
1 Aeq. Strontiumsalz..	2270,99.	87,06.	
3 » Wasser	337,50.	12,94.	13,16.
	2608,49.	100,00.	

Calciumsalz. Aus einer auf gleiche Weise wie beim Bariumsalze dargestellten Lösung setzten sich beim Erkalten nadelförmige Kristalle von orangegelber Farbe ab, und ein gleiches Salz erhält man auch wenn man trocknen Aetzkalk und Nitrophensäure mit Alcohol kocht, filtrirt und erkalten lässt. Aus der wässrigen, von den orangefarbenen Kristallnadeln abfiltrirten Flüssigkeit setzten sich beim freiwilligen Verdampfen nach einiger Zeit grössere Kristalle ab, welche aus zusammengruppirten Tafeln bestanden und dunkler von Farbe erschienen. Die Analyse hat ergeben, dass die orangefarbenen Nadeln ein Aequivalent, das tafelförmige Salz aber 4 Aeq. Wasser enthält, und dass beide Salze durch Erhitzen unter Umwandlung ihrer orangegelben Farbe in eine rothe wasserfrei werden. 0,243 Grm. des lufttrocknen, nadelförmigen Salzes verloren beim Erhitzen bis + 130° C. 0,014 Grm. oder 5,75 p. C. Wasser. 0.264 Grm. dieses trocknen Salzes gaben bei der Behandlung mit Schwefelsäure 0,113 Grm. Gyps, welche 0,033365 Grm. oder 12,64 p. C. Calcium entsprechen, und es gaben ferner 0,200 Grm. des tafelför-

migen Salzes beim Erhitzen bis + 130° C., wobei es undurchsichtig wurde, 0,038 Grm. oder 19,0 p. C. Wasser ab.

		In 100 Theilen berechnet	gefunden
1 Aeq. Nitrophensäure — H =	1725,06.	87,27.	
1 » Calcium.....	251,65.	12,73.	12,64.
	1976,71.	100,00.	
1 Aeq. Calciumsalz...	1976,71.	94,61.	94,25.
1 » Wasser.....	112,50.	5,39.	5,75.
	2089,21.	100,00.	100,00.
1 Aeq. Calciumsalz...	1976,71.	81,46.	81,00.
4 » Wasser.....	450,00.	18,54.	19,00.
	2426,71.	100,00.	100,00.

Magnesiumsalz. Aetzmagnesia giebt beim Kochen mit Nitrophensäure eine rothe Lösung, aus welcher man durch Eindampfen ein nadelförmig kristallisirtes Produkt erhalten kann, welches in Alcohol etwas löslich ist, und aus dieser Lösung in Kristallen erhalten werden kann. Magnesia alba giebt beim Kochen mit Nitrophensäure einen Theil ihrer Kohlensäure ab, allein auch bei einem grossen Ueberschusse von Säure blieb ein grosser Theil der Magnesia ungelöst, und es scheint mir demnach nicht unwahrscheinlich, dass man mit Hilfe der Nitrophensäure oder anderer schwacher Säuren die Magnesia alba in zwei Verbindungen zerlegen könne.

Zinksalz. Die Lösungen der Salze der Nitrophensäure bringen zwar in einer concentrirten Lösung von essigsaurem Zink einen gelben Niederschlag hervor, allein bald findet eine Ausscheidung freier Säure in Kristallen statt, und deshalb ist diese Methode nicht geeignet zur Darstellung des Salzes. Als ich aus salpetersaurem Zink durch Natron frischgefälltes und gut ausgewaschenes Zinkoxydhydrat mit überschüssiger Nitrophensäure kochte, erhielt ich eine gelbe Lösung und einen citronengelben, pulverförmigen Niederschlag. Die Lösung trübte sich beim Erkalten durch Ausscheidung freier Säure in kleinen Tropfen, welche später in

Kristallnadeln sich umwandelten, und beim Verdampfen der Flüssigkeit verflüchtigte die Säure sich vollständig; der pulverförmige Niederschlag enthielt zwar etwas Nitrophensäure und verdankte ihr wahrscheinlich seine Farbe, allein er hinterliess beim Glühen mehr als 95 p. C. Zinkoxyd, und war also nicht das gewünschte Salz. Als ich einer Lösung von Zinkoxydhydrat in concentrirter Aetzammoniakflüssigkeit einen Ueberschuss einer concentrirten Lösung von Nitrophensäure in Aetzammoniak hinzusetzte, so schieden sich aus dieser Flüssigkeit beim allmäligen Verdunsten des Ammoniaks kristallinische Krusten ab; in diesen waren durch die Loupe zweierlei Kristallisationen zu erkennen, durchsichtige orangegelbe Prismen, und undurchsichtige kugelförmige Bildungen von hellerer Farbe, da es mir aber nicht gelang, eine dieser beiden Verbindungen in reinem Zustande zu erhalten, so habe ich auch keine Analyse davon angestellt.

Kupfersalz. Lösungen nitrophensaurer Salze bringen in einer Lösung von essigsaurem Kupfer einen gelben Niederschlag hervor, allein auch hier findet, wie beim Zinksalze, bald eine Ausscheidung kristallinischer Säure statt; durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak entsteht aber in dieser Flüssigkeit ein bleibender, gallertartiger Niederschlag von orangegelber Farbe. Erhitzt man ferner Kupferoxydhydrat, durch Fällen von essigsaurem Kupfer mit einem geringen Ueberschusse von Ammoniak bereitet, mit Nitrophensäure und Wasser, so erhält man ebenfalls einen orangegelben, flockigen Niederschlag; dieser löste sich in Aetzammoniak zu einer grünen Flüssigkeit, welche bei allmäligem Verdunsten des Ammoniaks ein kristallinisches Produkt von dunkelschwarzgrüner Farbe absetzte, das ich aber noch weniger zur Untersuchung geeignet fand, als die auf ähnliche Weise erhaltene Zinkverbindung.

Bleisalz. In einer Lösung von salpetersaurem Blei bringen Lösungen nitrophensaurer Salze einen orangefarbenen Niederschlag hervor; dieser zerfällt aber bei einem Ueberschusse des Bleisalzes fast augenblicklich in Kristallnadeln von Nitrophensäure und mikroscopische Kristalle von basisch-salpetersaurem Blei, und nur bei Anwendung eines grossen

Ueberschusses des nitrophensauren Salzes erhält man einen beständigen orangerothen Niederschlag, ohne dass freie Säure sich abscheidet. In Lösungen von essigsaurem Blei, sowohl neutralem als basischem, entstehen stets bleibende orangerothe, flockige Niederschläge, welche keine Spur einer krystallinischen Struktur zeigen, und beim Erhitzen in der Flüssigkeit zu einem scharlachrothen, ölartigen, beim Erkalten wieder festwerdenden Körper schmelzen.

Silbersalz. Lösungen nitrophensaurer Salze geben mit einer Lösung von salpetersaurem Silber einen tieforangerothen Niederschlag, welcher bei concentrirteren Lösungen dem unbewaffneten Auge allerdings einigermassen gelatinartig erscheint, wie Hofmann ihn beschreibt, allein bei der Betrachtung durch das Mikroscop jederzeit eine krystallinische Struktur zeigt und gewöhnlich zuerst aus Nadeln besteht. Als ich eine 7 p. C. krystallisirtes salpetersaures Silber enthaltende Lösung mit einem gleichen Volumen einer, eine äquivalente Menge nitrophensaures Ammoniak enthaltenden, durch Auflösen der Säure in der kleinstmöglichsten Menge Aetzammoniak dargestellten Flüssigkeit mischte, gestand diese Mischung fast vollständig zu einem Brei von mikroscopischen Krystallnadeln. Diese zeigten aber keine grosse Beständigkeit, denn nachdem sie ungefähr eine Stunde lang mit der Mutterlauge in Berührung gewesen waren, hatten sie sich vollständig in ein aus gut ausgebildeten, viel kürzeren und dickeren, aber immer noch mikroscopischen prismatischen Krystallen bestehendes Pulver umgewandelt, welches zu Boden gesunken war, einen viel geringeren Raum einnahm als vorher die Nadeln, und auch heller von Farbe erschien. Flüssigkeiten, welche nur ungefähr $1^1/_2$ p. C. der Salze enthielten, gaben nicht augenblicklich einen Niederschlag, sondern erst nach einer Weile bildeten sich darin in reichlicher Menge lange haarförmige Nadeln, welche sich beim Stehen gleichfalls in das eben beschriebene Krystallpulver umwandelten; beim Mischen dieser Flüssigkeiten fand aber im ersten Augenblicke durch Ausscheiden von freier Nitrophensäure eine Trübung statt, und später bildeten sich mit den Nadeln des Silbersalzes Nadeln der Säure, welche

jedoch während der Umwandlung der Kristalle des Silbersalzes wieder verschwanden. Als ich dieser verdünnten, von dem Kristallpulver abfiltrirten Mutterlauge noch halb so viel Silbersalz und Lösung der Nitrophensäure zusetzte, als sie früher enthalten hatte, wobei ihr Volumen um 20 p. C. vermehrt wurde, so entstand ebenfalls Trübung und Ausscheidung von beiderlei Nadeln, aber die des Silbersalzes metamorphosirten sich, ohne dass die der Säure verschwanden. Bei Anwendung einer mehr Ammoniak enthaltenden Lösung der Nitrophensäure zu diesen Fällungen erhielt ich keine Ausscheidung von freier Säure mehr, und das nadelförmige Silbersalz schied sich bei gleicher Verdünnung der Lösungen viel langsamer in viel grössern, flachen Nadeln aus, welche auch in viel grössere Prismen sich umwandelten. Dabei konnte ich einmal, als die Umwandlung nicht vollständig erfolgt war, aus den rückständigen Resten dieser Nadeln auf die Art und Weise schliessen, wie diese Umwandlung vor sich gegangen war. Die flachen Nadeln erscheinen, wie mir eine 300malige Vergrösserung deutlich zeigte, zuerst nur auf ihrer Oberfläche wie angefressen, später aber sind sie gleichsam leiterartig durchbrochen; die beiden Seitenränder bilden nämlich noch vollkommen zusammenhängende Leisten, werden aber nur durch Querbalken von höchst unregelmässiger Form und verschiedenartiger Gestaltung zusammengehalten, zwischen denen an den Leisten ihnen ähnliche und durch Zerfressen aus ihnen entstandene Hervorragungen zackenartig in die Mitte hineinragen. Noch später sind auch die Querbalken zerfressen und die beiden ausgezackten Seitenleisten von einander getrennt, wobei die Zacken zuweilen von geraden Linien begränzt sind; es findet also bei dem Uebergange der einen Form in die andere jedenfalls eine allmälige Auflösung und Wiederausscheidung an einem anderen Orte statt, es mag aber auch die Umwandlung die in der Auflösung begriffenen Nadeln gleichsam überraschen können, so dass ihre Reste an ihrer ursprünglichen Stelle mit Beibehaltung ihrer äusseren Form sich umwandeln, und was die grössere Beständigkeit der Seitenleisten

betrifft, so sind vielleicht die Nadeln hohl und also diese Leisten dicker.

Bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von salpetersaurem Silber sah ich die Nadeln nur sehr langsam und nur zum kleinen Theile in Prismen sich umwandeln, welche dann oft an den Nadeln festsassen, und eben so fand ich dass schon ein Zusatz von nur 3 p. C. Salpeter nicht nur die Bildung der Nadeln, sondern auch ihre Metamorphose verlangsamt.

Bei Anwendung des Kaliumsalzes oder anderer Metallsalze zu diesen Fällungen beobachtete ich niemals eine Ausscheidung freier Säure, allein es entstehen dabei anfangs ebenfalls Nadeln des Silbersalzes, deren Umwandlung in verdünnten Lösungen in ähnlicher Weise, aber vielleicht langsamer, vor sich geht wie beim Ammoniumsalze; aus 6 p. C. haltigen Lösungen erhielt ich aber einen Niederschlag von kurzen, sehr feinen Nadeln, welche sich lange Zeit vollkommen unverändert in der Flüssigkeit erhielten. Als ich dieser in der Meinung, dass vielleicht die Gegenwart von Ammoniumsalzen die Umwandlung hervorrufen werde, einige Kristalle von salpetersaurem Ammonium hinzusetzte, war ich erstaunt, augenblicklich eine vollständige Zersetzung des Silbersalzes und Umwandlung desselben in Nitrophensäurenadeln eintreten zu sehen; schwefelsaures Ammonium bringt dieselbe Wirkung hervor, und sowohl die oben angeführten Umwandlungsreste als auch grössere Kristalle werden allmälig in Agglomerate von Säurekristallen entweder in ihrer ganzen Masse oder wenigstens auf ihrer Oberfläche umgewandelt.

Aus meinen sehr zahlreichen Versuchen über alle diese Verhältnisse hat sich als Resultat für die Darstellung des Silbersalzes folgende Vorschrift als sicher zum Ziele führend ergeben. Man löse einen Theil Nitrophensäure in einem kleinen Ueberschusse von Aetzammoniak und setze dieser so viel Wasser hinzu, dass sie 100 Theile beträgt; ferner löse man 2 Theile kristallisirtes salpetersaures Silber in 100 Theilen Wasser und mische diese beiden Lösungen zusammen. Im ersten Augenblicke entsteht, wenn man nicht zu wenig Ammoniak genommen hat, weder Trübung noch Nieder-

schlag, bald aber schiessen lange Nadeln von tiefrother Farbe an, welche fast die ganze Flüssigkeit erfüllen; allmälig treten nun zwischen diesen Nadeln orangenfarbene Prismen auf, der Niederschlag senkt sich langsam zu Boden und nach einiger Zeit ist er gänzlich in eine dünne am Boden liegende Schicht körniger Kristalle umgewandelt, welche sich leicht auswaschen lassen, und ein vollkommen reines Präparat sind. Es ist um so wichtiger, unmittelbar ein solches zu erhalten, als das Salz beim Umkristallisiren theilweise zersetzt wird, denn beim Kochen mit Wasser schwärzt sich die Flüssigkeit, indem freie Säure auftritt und ein schwarzer Silberniederschlag sich abscheidet, wodurch ein bedeutender Verlust entsteht. Diese Zersetzung dauert theilweise auch noch in der kochendheiss filtrirten Lösung fort, welche klar und orangeroth durchs Filter geht, während des Erkaltens aber deutlich dunkler wird, weshalb auch die durch Umkristallisiren erhaltenen Kristalle selten rein roth, sondern gewöhnlich etwas schwärzlich gefärbt sind. Dergleichen schmutzige Kristalle erhielt ich sogar aus den obenangegebenen Lösungen, wenn ich sie vor dem Zusammenmischen nur bis + 50° C. erwärmte.

Durch die Analyse konnte ich keine Verschiedenheit zwischen den beiden Modificationen dieses Salzes nachweisen; keine derselben verlor beim Erhitzen Wasser. Bei der Silberbestimmung erhielt ich von 0,580 Grm. prismatischen Salzes 0,335 Grm. Chlorsilber, welche 0,252174 Grm. oder 43,48 p. C. Silber entsprechen. Bei der Verbrennung [12]) gaben 1,695 Grm. desselben Salzes 0,254 Grm Wasser, welche 0.028222 Grm. oder 1,66 p. C. entsprechen; und Kohlensäure: 1,785 Grm. im Kaliapparate, und 0,012 im Kalirohre, also zusammen 1,797 Grm., welche 0,4900958 Grm. oder 28,91 p. C. Kohlenstoff entsprechen. Bei so hinreichend mit der Berechnung übereinstimmenden Zahlen habe ich auch hier die Stickstoffbestimmung als überflüssig unterlassen.

12) 1854 ausgeführt.

		In 100 Theilen berechnet	gefunden
C^{12}	900,00.	29,27.	28,91.
H^4	50.00.	1,63.	1,66.
N	175,06.	5,69.	
O^6	600.00.	19,51.	
Ag	1349,66.	43,90.	43,48.
	3074,72.	100,00.	

Beim freiwilligen Verdampfen einer Lösung dieses Salzes erhielt ich einmal einige messbare Kristalle, deren bereits im Februar 1855 ausgeführte Messungen Hr. v. Kokscharow zugleich mit denen der Säure und des Bariumsalzes später mittheilen wird.

Aethylsalz. Den Aether der Nitrophensäure habe ich dargestellt, indem ich das Silbersalz durch Jodäthyl zersetzte, das Gemenge mit Aether auszog und diesen verdampfen liess, wodurch eine braune, ölartige Flüssigkeit erhalten wurde. Diese unterwarf ich der Destillation, wobei der Aether als weingelbe Flüssigkeit unzersetzt überging, und nur einen geringen kohligen Rückstand liess. Er ist fast geruchlos, in Wasser fast unlöslich, in Alcohol und Aether aber leicht löslich. Beim Kochen mit Kalilauge wird er nur sehr schwierig zersetzt.

(Fortsetzung folgt.)

(Aus dem *Bull. phys.-mathém. T. XVI.* No. 11.)

$\frac{12}{24}$ Juni 1857.

Ueber den Einfluss der Geschwindigkeit des Drehens auf den, durch magnetoelectrische Maschinen erzeugten, Inductionsstrom; vom Akademiker LENZ.

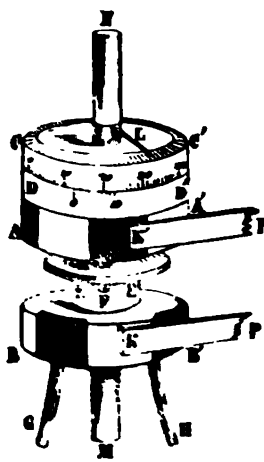
Dritte Abhandlung.

(Mit fünf Tafeln.)

Am Schluss meiner zweiten Abhandlung über diesen Gegenstand sagte ich bereits, dass ich es mir zur nächsten Aufgabe gemacht hatte, die dort für sehr schwache Ströme gefundenen Resultate über die Phasen des Inductionsstroms einer magnetoelectrischen Maschine auch für stärkere Ströme, als die bisher betrachteten, nachzuweisen und namentlich für solche, welche ich an meinem Nervander'schen Multiplicator messen konnte; dazu hatte ich bereits damals einen Commutator nach einer neuen Construction anfertigen lassen.

Ich lasse nun zuförderst die Beschreibung dieses Commutators folgen, zu dessen besserem Verständniss ich aus meinen früheren Abhandlungen dem Leser nur ins Gedächtniss rufe, dass meine Störer'sche magnetoelectrische Maschine aus 3 Hufeisen besteht, dass sich die 6 Pole dieser 3 Magnete in einer horizontalen Ebene befinden und die 6 Eckpunkte eines regelmässigen Sechsecks einnehmen; über sie hin bewegen sich die Endflächen der ganz ähnlich vertheilten 6 Eisencylinder. Auf diese Weise ward also bei einer vollen Umdrehung der Magnetismus in jedem Eisencylinder 6 mal erregt und verschwand ebenfalls 6 mal. Der gewöhnliche Commutator an diesem Apparate muss daher für jede volle Umdrehung die Verbindung der Inductionsspiralen mit den

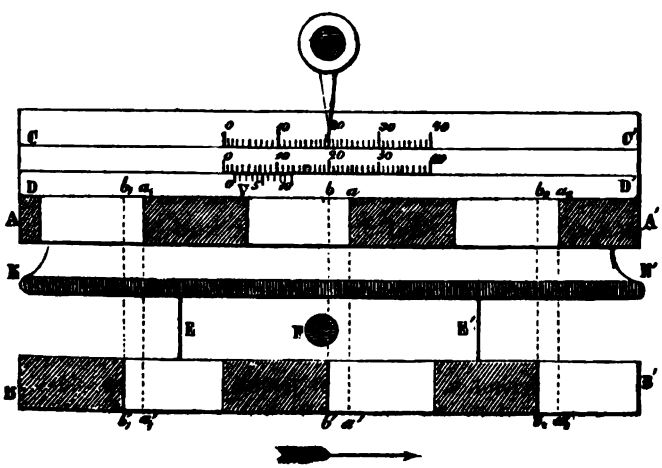
Electroden, welche den Strom weiter leiten, 6 mal verändern. Der von mir zu meinen gegenwärtigen Zwecken construirte Commutator dreht die Richtung des Stroms eigentlich niemals um; er lässt nur die gleichgerichteten Ströme sich wirklich bilden, für die entgegengesetzten wirkt er aber als Nichtleiter; es ist daher diese Vorrichtung eigentlich nicht als Commutator zu bezeichnen, sondern nur als Stromunterbrecher, um aber nicht neue Benennungen einzuführen, werde ich mich auch ferner des Ausdrucks Commutator bedienen Die Construction dieses Commutators wird durch die folgende Zeichnung erläutert:



Die cylindrische Axe *MN*, welche in der Mitte des drehbaren Theils der magnetoelectrischen Maschine senkrecht befestigt ist, wird zuförderst von einer sie dicht umschliessenden, aber auf ihr drehbaren, Holzröhre umgeben, welche man bei *EE'* auf unserer Zeichnung sieht und welche durch die Schraube *F* in beliebiger Stellung auf der Axe *MN* festgeklemmt werden kann. Auf dieser Holzröhre sind unbeweglich fixirt: unten der Eisenring *BB'* und oben der Messingring *CC'*; auf derselben Röhre kann aber frei herumgedreht werden ein dem ersten ganz ähnlicher Eisenring *AA'* mit einem an ihm festgekütteten Messingring *DD'*. Wenn man diesem letztern beweglichen Eisenring die gewünschte Stellung gegeben hat, so kann man ihn mittelst einer bei *EE'* sichtbaren Schraubenmutter gegen den Messingring *CC'* festklemmen. Beide Eisenringe, sowohl der feststehende *BB'* als auch der bewegliche *AA'*, sind an ihrer Oberfläche in 6 gleiche Bogen (also jeder von 60°) getheilt und es sind die Sectoren 1, 3, 5 ausgeschnitten; dann sind in die ausgeschnittenen Theile wieder Eisenbogen eingekittet, aber so, dass die eingekitteten Stücke von den vollen Sectoren galvanisch isolirt sind. Der

Messingring CC' hat 2 Kreistheilungen, eine an seinem untern Rande, die zweite oben an seinem abgeschrägten Theil; an ersterer Theilung bewegt sich ein auf dem Messingring DD' angebrachter Nanius hin und her und giebt folglich die Stellung des Eisenringes AA' gegen den Messingring CC', also auch gegen den mit ihm unbeweglich verbundenen Eisenring BB' an; die obere Theilung aber zeigt die Stellung des ganzen Commutators gegen die Axe MN, also auch gegen die inducirten Eisencylinder an, nachdem die Schraube F angezogen worden ist, indem ein an dieser Axe mit harter Reibung befestigter Zeiger L sich dicht über der obere Theilung hinbewegt. Die Enden der Inductionsdräthe G und H sind an den Eisenringen befestigt, der eine an dem Ringe AA', der andere am Ringe BB', völlig isolirt von einander.

Man kann also die drei vollen Sectoren des Ringes AA' gleichsam als den in solcher Form sich ausbreitenden Inductionsdrath G, die drei vollen Sectoren von BB' als den in ähnlicher Form ausgebreiteten Inductionsdraht H ansehn. Von diesen Enden der Inductionsspirale wird nun der Strom zu beliebigem Gebrauche weitergeleitet durch die beiden Messingfedern KP und $K'P'$, deren zugeschärfte Endkanten K und K' beim Drehen des Commutators auf den Eisenbogen fortschleifen.



Um uns nun die Wirkung eines solchen Apparates beim Gebrauch recht deutlich zu machen, denken wir uns den cylindrischen Umfang des Commutators gleichsam abgewickelt und in eine Fläche ausgebreitet; dann erhalten wir die vorstehende Figur.

Es sind hier die der vorigen Abbildung des Commutators entsprechenden Theile mit denselben Buchstaben bezeichnet. Es ist also $ADD'A'$ längs der untern Theilung von C verschiebbar und der Nonius giebt die Lage desselben an; auf unserer Figur ist z. B. der Nonius auf 2,5 gestellt. Der ganze Apparat lässt sich gegen den unbeweglichen Zeiger bei N verschieben, welcher in der Zeichnung auf 20 steht. Da jeder Sector von 60° in 20 Theile getheilt ist, so beträgt also jeder Theil 3 Kreisgrade und der Nonius giebt 0°,3 an. Die auf den beiden Eisenringen fortschleifenden Messingfedern sind so gestellt, dass ihre auf den Eisenbogen aufliegenden vertikalen Ränder sich in einer geraden Linie, wie z. B. aa', befinden; sind nun die festen Enden der Federn durch einen Leiter verbunden, so wird durch diesen Leiter der Inductionsstrom hindurchgehen, sobald beide Federn auf vollen Eisensectoren aufliegen, er wird aber nicht durchgehen, sobald auch nur eine Feder auf einem der isolirt angekütteten Sectoren zu liegen kommt; letztere sind in unserer Figur schraffirt, die vollen Sectoren aber weiss gelassen. Wenn der Eisenring AA' die in der Figur angezeigte Lage 2,5 hat, so wird also der Strom durch den Leiter hindurch gehen während der Bewegung der Federn von a bis b; während des Fortgleitens der Federn von bb' bis a_1a_1' wird kein Strom stattfinden, wohl aber bei der Bewegung von a_1a_1' bis b_1b_1' und endlich noch einmal während der Bewegung von a_2a_2' bis b_2b_2'. Auf diese Weise wird der Inductionsstrom während einer ganzen Umdrehung nur 3 mal durch den die Federn verbindenden Leiter hindurchgehen und offenbar genau bei denselben Phasen des Stroms, da diese bei jeder Drehung um 2 Sectoren sich ganz auf gleiche Weise wiederholen. Ferner ist leicht zu ersehen, dass alle drei Ströme auch die gleiche Richtung haben werden und folglich, wenn ein Multiplicator in die Kette gebracht wird,

als 3 gleich starke und gleichgerichtete Stösse auf dessen Nadel einwirken werden; erfolgt die Drehung rasch und macht der Multiplicator, wie bei mir, durch einen in Oel sich drehenden Flügel nur träge Schwingungen, so werden diese sich fortwährend gleichmässig wiederholenden Stösse eine beständige Abweichung der Multiplicatornadel bewirken. Die Breite des leitenden Streifens *ab* wird durch den Nonius an der untern Theilung angegeben; diese Angabe (wo jede Einheit 3° entspricht) werde ich in Zukunft mit: Einstellung des Commutators, bezeichnen.

Wenn man nun bei einer bestimmten Einstellung den ganzen Commutator um seine verticale Axe dreht, welche Drehung durch den Zeiger an der obern Theilung gemessen wird, so wird die Phase des Stroms sich allmälich ändern und der Zeiger wird die Phase angeben, welche einer bestimmten Stellung der inducirten Eisencylinder gegen die Magnetpole entspricht. Die Angaben des Zeigers werde ich Azimuth des Commutators nennen. Man ersieht also, dass man die Intensität des inducirten Stroms, während er durch den leitenden Streifen des Commutators geht, in seinen verschiedenen Phasen messen kann, ganz wie in meiner früheren Abhandlung, nur hat man bei dem neuen Commutator den Vortheil, dass die Ströme immer gleichgerichtet sind und dass man die Breite des leitenden Streifens willkührlich ändern kann. Ich bemerke nur noch, dass, da die auf den Eisenringen aufliegenden Enden der Federn nothwendig eine gewisse Breite haben müssen, so wird die Dauer des Stroms durch die Summe dieser Breite und die Breite des Streifens bedingt. Um diese Breite genau zu bestimmen, musste diejenige Stellung des Nonius gegen die Theilung ermittelt werden, wo die Linie *a* des obern Ringes eine solche Lage gegen die Linie *b* des untern Ringes annimmt, dass der Strom eben anfängt durch die Feder hindurchzugehen; diese Stellung des Nonius musste auf dem Wege des Versuchs bestimmt werden. Zu dem Ende wurde die Verbindung des Commutators mit den Inductionsspiralen gelöst und statt dessen eine Verbindung des Commutators mit einer 12paarigen Daniell'schen Kette zu Stande gebracht, während die schleifenden Messing-

federn mit dem Nervander'schen Multiplicator verbunden waren; es musste also, wenn die Federn beide zugleich auf den leitenden Streifen zu liegen kamen, eine starke Ablenkung der Multiplicatornadel eintreten, so lange aber einer der Faden auf einem nichtleitenden Bogenstücke lag, so musste die Ablenkung $= 0$ sein. Ich drehte nun den obern Ring so, dass a weit über b hinaus lag, so dass gar kein Strom statt fand; dann drehte ich a allmälig nach rechts hin, bis plötzlich eine Ablenkung am Multiplicator eintrat. So fand ich denn aus mehreren übereinstimmenden Versuchen, dass bei Einstellung des Nonius auf 0,6 noch kein Strom statt fand, bei 0,7 aber die Ablenkung des Multiplicators eintrat; daraus folgt, dass wenn der Nonius auf eine andre Theilung α gerückt ist (d. h. also bei der Einstellung des Commutators $= \alpha$), der Strom statt fand während eines Fortrückens der Feder um $\alpha - 0{,}7$ Theile der Theilung auf dem Commutator oder mit andern Worten, dass die *Breite des leitenden Streifens* $= \alpha - 0{,}7$ angenommen werden muss. — Um nun auch das Azimuth des Commutators und somit die Phase des Stroms für den leitenden Streifen zu bestimmen, musste ermittelt werden, welcher Stellung der Eisencylinder zu den Magnetpolen eine bestimmte Stellung des Zeigers entspricht; dazu verfuhr ich folgendermassen: Ich liess die Eisencylinder sich durch die Anziehung der Magnetpole von selbst einstellen, d. h. die Lage der grössten Anziehung annehmen, wo sie sich also gerade gegenüberstehen; in dieser Lage, welche ich die Normalstellung der Eisencylinder nennen will, fixirte ich die Eisencylinder durch flache Keile, welche ich zwischen die Enden der Eisencylinder und die Magnetpole hineindrückte. Dann verband ich wieder die Enden G und H mit der Daniell'schen Batterie, die Federn aber mit dem Multiplicator und drehte den Commutator um seine Axe MN, während die Einstellung des Commutators 2,7 war; es erfolgte die Ablenkung am Multiplicator nur so lange, als der Zeiger im Azimuth zwischen 18,2 u. 20,2 war. Hieraus folgt zuerst, übereinstimmend mit dem Frühern, dass die Breite des leitenden Streifes $20{,}2 - 18{,}2 = 2$ Theile war, zweitens aber, mit Berücksichtigung der Richtung des Drehens, dass beim Azimuth 20,2

die Eisencylinder ihre Normalstellung haben oder den Magnetpolen gerade gegenüber stehen, und der Strom hindurchgeht bis die Magnetpole eine Stellung um 2 Theile, d. h. um 6°, nach der Richtung der Drehung der magnetoelectrischen Maschine gerechnet, eingenommen haben. Wird nun die Einstellung des Commutators von 2,7 auf γ geändert, während das Azimuth 20,2 bleibt, so beginnt der Strom um $\gamma - 2{,}7$ Theile vor der Normalstellung der Magnete und hört wie früher um 2 Theile (d. h. 6°) nach dieser Stellung auf. Wird dagegen das Azimuth von 20,2 auf α gerückt, während die Einstellung des Commutators 2,7 bleibt, so beginnt der Strom, wenn die Eisencylinder sich um $\alpha - 20{,}2$ Theile der Normalstellung weiterbewegt haben und hört auf, wenn sie um $(\alpha - 20{,}2) + 2 = \alpha - 18{,}2$ der Normalstellung vorbeigegangen sind. Wird endlich zu gleicher Zeit das Azimuth auf α, die Einstellung auf γ vergrössert, so beginnt der Strom bei der Stellung $(\alpha - 20{,}2) - (\gamma - 2{,}7) = \alpha - \gamma - 17{,}5$ nach der Normalstellung und hört auf bei der Stellung $(\alpha - \gamma - 17{,}5) + (\gamma - 0{,}7) = \alpha - 18{,}2$, wie früher beim Azimuth 20,2.

Die Beobachtungen wurden nun zuvörderst in ganz ähnlicher Weise angestellt, wie in meiner zweiten Abhandlung, nur war statt des Electrodynamometers ein Nervander'scher Multiplicator in die Kette gebracht, an welchem die Ströme der Tangenten der Ablenkungswinkel proportional bleiben, sobald letztere nicht 45° überschreiten. Die Kette bestand also aus dem Multiplicator, den Inductionsspiralen der Störer'schen Maschine und den nöthigen Verbindungsdräthen; die Umdrehungen wurden von einem Gehülfen nach den Schlägen eines Metronoms geregelt und daraus die Anzahl der Umdrehungen in der Minute, nach vorläufigen Versuchen, hergeleitet.

Bei den ersten Versuchsreihen wurde die Verbindung 1 der Inductionsspiralen unter einander (alle 6 neben einander) angewendet, — der Metronom stand auf 15, was einer Anzahl von nahezu 400 Umdrehungen in der Minute entspricht und es war die Einstellung des Commutators oder $\gamma = 2{,}7$. Die folgende Tabelle enthält nun die Resultate zweier an verschie-

deren Tagen beobachteten Reihen, aus denen ich in der letzten Columne die Mittel genommen habe:

Anzahl der Commutirungen	Ablenkung des Multiplicators.		
	Erste Reihe.	Zweite Reihe.	Mittel aus beiden in Minuten.
20	— 0 21′	— 0 21′	— 21
21	— 0 5	— 0 5	— 5
22	+ 0 6	+ 0 8	+ 7
23	0 22	0 22	22
24	0 34	0 32	33
25	1 24	1 24	24
26	1 44	1 46	105
27	1 28	1 26	87
28	1 1	1 1	85
29	0 46	0 46	46
30	0 42	0 41	41,5
31	0 41	0 44	42,5
32	0 46	0 56	51,0
33	1 00	1 1	60,5
34	0 59	1 2	60,5
35	0 56	1 00	59
36	0 56	0 58	57
37	0 50	0 52	51
38	0 42	0 44	43
39	0 38	0 32	35
40	0 22	0 22	22
41	0 4	0 2	3
42	— 0 6	— 0 8	— 7

Aus den Werthen in der vierten Columne ersieht man, dass die Ablenkungen am Multiplicator nur schwach waren; sie erreichten selbst im stärksten Falle noch nicht 2°. Eine Vergrösserung dieser Werthe hätte nun auf zweierlei Art erreicht werden können, entweder durch Anwendung eines empfindlichern und doch berichtigten Multiplicators, der mir gerade nicht zu Gebote stand, oder durch Vergrösserung der Breite des leitenden Streifens am Commutator. Allein dieses letzte Mittel hätte wieder den Nachtheil mit sich geführt, dass bei graphischer Darstellung die Curve der Veränderung der Stromstärke in ihren verschiedenen Phasen aus einem zu grossen Stücke hätte construirt werden müssen, wobei be-

sonders die Form derselben an den Wendepunkten ganz unbestimmt geblieben wäre. Indem ich nun von der andern Seite erwog, dass bei Vergrösserung der Abweichung der Nadel, diese, wegen der stossweisen Ablenkung, immer ein gewisses Schwanken zeigen muss, was hier ganz und gar wegfiel, und dass es mir ja nicht auf absolute Bestimmungen, sondern nur auf die Feststellung der allgemeinen Form der Curve ankam, so begnügte ich mich mit den in der vorigen Tabelle erlangten Resultaten, die, wie wir gleich sehen werden, auch völlig ausreichen, um die Form der krummen Linie zu bestimmen. Nichts desto weniger sind die hier erhaltenen Ströme sehr bedeutend stärker als bei den Versuchen mit dem Electrodynamometer, weil die Einheit der Ablenkung am Multiplicator Nervander, wie ich in der zweiten Abhandlung gezeigt habe, 352 mal grösser ist als die des Electrodynamometers. Auf Tafel I habe ich nun die in der vorhergehenden Versuchstabelle enthaltenen Werthe der 4ten Columne graphisch verzeichnet; auf der Abscissenaxe sind die Azimuthe aufgetragen, als Ordinaten aber die entsprechenden Stromstärken, die ich hier, wo die Winkel nicht 2^0 erreichen, der erhaltenen Zahl an Minuten unmittelbar proportional annahm; ein Theil des graphirten Papiers, horizontal in Richtung der Abscissen genommen, entspricht $^1/_2$ Theil der Azimuthal-Ablesungen, ein Theil in Richtung der Ordinaten aber entspricht 5 Minuten. Dies vorausgesetzt, verfuhr ich bei Verzeichnung der Linie folgendermassen: für das Azimuth 20 ist die Ordinate — 21 nach unten aufgetragen; da nun die Breite des leitenden Streifens am Commutator 2 Theile betrug, so messen wir durch die Ablenkung 21 eigentlich den Flächenraum des Stücks $\alpha\alpha'\beta\beta'$; die krumme Linie, welche die Aenderungen der electromotorischen Kraft des Inductionsstroms für das Azimuth 20 ausdrückt, muss also eine solche Richtung haben, dass ihre Quadratur zwischen 20 und 22^0 dem Rechteck $\alpha\alpha'\beta\beta'$ gleich ist. Eben so muss für das Azimuth von 21^0 die Quadratur der Curve zwischen den Ordinaten von 21 und 23 gleich sein dem Rechteck $\gamma\gamma'\delta\delta'$ u. s. f. Ich habe mich nun bemüht die krumme Linie *DAEFGCH* so zu ziehen, dass diesen Bedin-

gungen nach Möglichkeit Genüge geleistet werde, ohne dass die erhaltene krumme Linie die Stetigkeit der Krümmung verliere; so wird man bemerken, dass der Flächeninhalt des Stückes $Db\beta\alpha$, welches die krumme Linie zwischen den Ordinaten αD und βb mit der Abscissenaxe $\alpha\beta$ einschliesst, um das Stück $\alpha'\alpha D$ grösser, dafür aber auch um das nahezu gleiche Stück $\alpha b\beta'$ kleiner ist, als das Rechteck $\alpha\alpha'\beta\beta'$; eben so ist das Stück zwischen den Ordinaten $\gamma\gamma'$ und $\delta\delta'$ um $\alpha\gamma' c$ grösser, aber dafür um das ihm fast gleiche $A'\delta\delta' c$ kleiner als das Rechteck $\gamma\gamma'\delta\delta'$ u. s. w. Es wird dies genügen, um mein Verfahren anzudeuten; wie weit es geglückt ist, die krumme Linie so zu ziehen, dass sie allen derartigen Bedingungen für alle Azimuthe entspricht, muss man aus der Figur selbst beurtheilen. Am meisten Unsicherheit findet statt für die Construction der Linie an den Wendepunkten; so z. B. muss die Summe der Stücke $fdg + f'd'g'$ gleich sein dem Stück dEd', was nun aber auf verschiedene Weise erreicht werden kann, indem man die Höhe des Stückes dEd' auf Kosten seiner Breite vergrössert oder umgekehrt; es bleibt hier nur als Leitgrund übrig die Richtung der angrenzenden Stücke der krummen Linie zu Rathe zu ziehen. Uebrigens hätten wir eine ganz ähnliche Form der Curve gefunden, wenn wir einfach dieselbe durch die Endpunkte der aufgetragenen Ordinate gezogen hätten, wovon ich mich durch den Versuch mehrfach überzeugt habe. Ich werde mich im Folgenden zuweilen dieser letzten kürzern Methode bedienen bei Construction ähnlicher Curven; bei derselben wird nur die Gestalt derselben an den Wendepunkten noch weniger sicher, allein die Form der ganzen Curve, worauf es uns vorzüglich ankommt, wird nur unbedeutend geändert. Es heisst dieses, mit andern Worten gesagt: man kann das Stück der Curve, welches der Breite des Streifens entspricht, als gradlinigt ansehen.

Betrachten wir nun die Curve, welche die Veränderung der Intensität der electromotorischen Kraft ausdrückt, wie sie sich aus unseren Versuchen auf Taf. I ergiebt, so finden wir, ganz übereinstimmend, wie wir es für schwächere Ströme mit dem Electrodynamometer nachgewiesen haben, dass die electromotorische Kraft, während der Bewegung je des Eisencylinders

von einem Magnetpol zum nächsten, 2 Maxima hat, ein grösseres beim Azimuth von 27 und ein kleineres bei 34, zwischen welchen ein Minimum bei 31 liegt. — Nun geschieht aber, bei der Breite des leitenden Streifens = 2, für das Azimuth α der Eintritt des Stroms, nach den früheren Formeln, bei $\alpha - 20{,}2$ das Aufhören $= \alpha - 18{,}2$, folglich die Mitte bei $\alpha - 19{,}2$; wir haben also für die Phase

des 1sten	Maximum	$27 - 19{,}2 =$	7,8	oder $23^0{,}4$
» »	Minimum	$31 - 19{,}2 =$	11,8	» $35^0{,}4$
» 2ten	Maximum	$34 - 19{,}2 =$	14,8	» $44^0{,}4$

gerechnet von der Lage der Normalstellung; ganz eben so findet sich die 0 der electromotorischen Kraft beim Azimuth 22,7, welches einer Phase von $22{,}7 - 19{,}2 = 3{,}5$ oder $10^0{,}5$ von der Normalstellung entspricht, d. h. der Strom geht von der einen Richtung in die entgegengesetzte über, nachdem die Eisencylinder sich um $10^0{,}5$ über ihre Normalstellung fortbewegt haben. Dieses steht im Einklange mit dem früher von mir nachgewiesenen Vorrücken der 0-Punkte des Stroms und der Nothwendigkeit der Verschiebung des Commutators. Die Form der Curve ist durchaus analog der bei meinen früheren Beobachtungen in der 2ten Abhandlung mit schwachen Strömen erhaltenen und findet seine Erklärung, wie es dort nachgewiesen wurde, in dem Gesetze der Veränderungen der in den Eisencylindern erregten Magnetismen; allein unerklärt bleibt bisher das starke Aufsteigen der krummen Linie beim ersten Maximum *E* gegen das weit allmäligere Aufsteigen des zweiten Maximum bei *G*. Da nun das erste Maximum durch Verschwinden des Magnetismus in den Eisencylindern, bei Entfernung derselben von den Magnetpolen, das zweite aber durch Erzeugung des Magnetismus bei Annäherung an die Magnetpole bewirkt wird, so müssen wir, wie ich schon in der frühern Abhandlung erwähnte, nothwendig annehmen, dass das Verschwinden des Magnetismus rascher erfolgt, als die Erzeugung desselben. Nun ist aber die Veränderung des Magnetismus in den Eisencylindern bedingt: erstens und vorzüglich durch die Einwirkung der Magnetpolen, dann aber auch zweitens durch die Rückwirkung des Inductionsstroms

auf die Eisencylinder; das Zusammenwirken beider Ursachen bewirkt aber nur (nach der 2ten Abhandlung) ein Verschieben beider Maxima, keine Vergrösserung des ersten gegen das zweite; ich glaube daher, dass das grosse Vorherrschen des ersten Maximum seinen Grund nur haben kann in einer bedeutend grössern Zeit, welche der Magnetismus zur Entwickelung braucht, in Vergleich zu der des Verschwindens desselben Magnetismus. Da aber der Magnetismus von demselben Maximum abnimmt bis zu welchem er früher erzeugt wurde, so muss, trotz der verschiedenen Vertheilung, die Summe aller inducirten Ströme, welche beim Verschwinden des Magnetismus entstehen, gleich sein der Summe aller inducirten Ströme beim Erzeugen. Die erste Summe wird aber durch die Fläche *AEFBA*, die zweite durch die Fläche *BFGCB* ausgedrückt; eine angenäherte Messung der ersten Fläche giebt $483^3/_4$, der zweiten $512^1/_2$, was einander in der That sehr nahe kommt.

Mein nächstes Augenmerk war nun darauf gerichtet die Gesetze der Induction in ihren verschiedenen Phasen zu ermitteln, wenn die Umstände, bei welchen die Versuche angestellt wurden, sich möglichst änderten. Zu dem Ende suchte ich zu ermitteln:

A. wie ändert sich die Erscheinung bei den 4 verschiedenen Verbindungsarten der Spiralen an der Störer'schen Maschine.

B. wie ändert sie sich, wenn die Geschwindigkeit des Drehens geändert wird, und

C. wie ändert sie sich, wenn die Breite des leitenden Streifens geändert wird.

A. Die bisherigen Versuche wurden, wie ich oben erwähnte, mit der Verbindung 1 angestellt, d. h. als alle 6 Spiralen neben einander verbunden waren; ich wiederholte diese Versuche in 2 besondern Versuchsreihen, in jeder für alle 4 Verbindungen, nämlich für Verb. 1 wie früher, für Verb. 2, wo 3 Spiralen neben einander und dann beide Nebenschliessungen hinter einander verbunden waren, für Verb. 3, wo 3 Nebenschliessungen, jede zu 2 Spiralen, hin-

ter einander verbunden waren, und endlich für Verb. 6, wo alle 6 Spiralen hinter einander verbunden waren.

Erste Versuchsreihe.

Einstellung des Commutators wie früher 2,7, Schnelligkeit des Drehens 410 Umdrehungen in der Minute.

Azimuth.	Ablenkungen der Nadel in Minuten.			
	Verb. 1.	Verb. 2.	Verb. 3.	Verb. 6.
20	— 20	— 19	— 16	— 6
21	— 4			
22	+ 7	+ 8	+ 4	+ 2
23	24			
24	52	48	39	28
25	84			
26	104	99	84	52
27	92			
28	66	60	48	26
29	56			
30	44	44	34	19
31	42			
32	54	48	40	22
33	61			
34	61	58	44	24
35	61			
36	59	52	39	22
37	54			
38	42	50	30	19
39	40			
40	26	20	18	8
41	+ 8			
42	— 2	— 1	— 1	1

Zweite Versuchsreihe.

Einstellung des Commutators 3,7 (Breite des Streifens = 3), Schnelligkeit 550 Umdrehungen in der Minute. Die Breite des Streifens war hier vergrössert worden, um stärkere Ablenkungen zu erhalten.

Azimuth.	Ablenkung der Nadel in Minuten.			
	Verb. 1.	Verb. 2.	Verb. 3.	Verb. 6.
20	— 120	— 93	— 60	— 19
21	— 100	— 78	— 53	
22	— 78		— 38	
23	— 46	— 35	— 23	
24	— 22	— 15	— 6	— 6
25	+ 12	+ 13	+ 10	0
26	40	43	39	+ 10
27	94	102	82	66
28	170	155	122	100
29	207	195	140	113
30	205	180	119	104
31	163	140	98	75
32	120	102	73	56
33	100	95	65	52
34	98	94	70	46
35	105	105	75	52
36	123	117	80	55
37	136	119	80	55
38	130	116	75	48
39	125	105	65	43
40	112	99	60	36

Die erste dieser beiden Versuchsreihen ist auf Taf. II, die zweite auf Taf. III construirt, die erste nach ähnlichem Verfahren wie Taf. I, die zweite einfach durch die Endpunkte der Ordinaten, wobei die Ordinaten nach einem halb so grossen Maassstab, wie in der Taf. II angenommen wurden, weil sie sonst aus dem Format der Tafel herausgetreten wären. Beide Tafeln zeigen eine grosse Uebereinstimmung unter einander; man sieht aus beiden, dass die Phasenänderungen für alle 4 Verbindungen genau demselben Gesetze folgen, indem sowohl der Uebergang aus einem Strom in den entgegengesetzten, als auch die beiden Maxima und das zwischen ihnen liegende Minimum fast genau bei denselben Phasen bei allen 4 Verbindungen eintreten Nur einen Unterschied zwischen den Curven von Verb. 1 und Verb. 6 zeigen alle beide Tafeln in derselben Art, die dritte nur noch deutlicher als die zweite,

weil die Ströme in der dritten stärker sind; ich meine die Verschiebung des Durchschnitts der Curve der Verb. 6 gegen die Curve Verb. 1 nach rechts hin. Diese Erscheinung steht ganz im Einklang mit dem in meiner ersten Abhandlung über die Verschiebung des Nullpunkts Gesagten und ist schon dort daher erklärt worden, dass der Strom in jeder einzelnen Spirale für Verb. 6 bedeutend stärker ist als für Verb. 1, daher auch seine Rückwirkung auf den durch die Magnetpole erregten Magnetismus, von dem die Verschiebung des Nullpunkts abhängt. Für die Phasen des grössten Maximum erhält man nämlich nach Taf. I für Verb. 1 den Strom = 104, für Verb. 2 = 99, für Verb. 3 = 84 und für Verb. 6 = 52; bedenkt man aber, dass für die ersten Verbindungen der Strom sich in 6, für Verb. 2 in 3, für Verb. 2 in 2 Theile, für 6 aber gar nicht theilt, so sind die Ströme in den einzelnen Spiralen: für Verb. 1 = 17,3, für Verb. 2 = 33, für Verb. 3 = 42 und für Verb. 6 = 52. Ganz eben so ergeben sich für Taf. II die Ströme der einzelnen Spirale für Verb. 1 = 34,5, für 2 = 65, für 3 = 70 und für 6 = 113. Diese Unterschiede sind nun zwischen den Verbindungen 1 und 6 so bedeutend, dass die Verschiebungen des Nullpunktes unverkennbar sind: für die Verbindungen 1, 2 und 3 ist aber die Beobachtung nicht genau genug, um die Verschiebung erkennen zu lassen.

B. Um den Einfluss der Geschwindigkeit des Drehens auf die Gestalt der Curven zu ermitteln, wurden Versuche für 6 verschiedene Geschwindigkeiten angestellt, allein nur auf die Hälfte der ganzen Periode ausgedehnt, vom Azimuth 20 bis 31. Die Verb. 1, Breite des Streifens = 3.

Azimuth.	Ablenkungen des Multiplikators bei den Geschwindigkeiten:					
	260	350	400	470	550	650
20	— 87	— 95	— 98	—101	—110	—117
21	— 60	— 76	— 82	— 78	— 86	— 94
22	— 40	— 48		— 45	— 63	— 66
23	— 14	— 20	— 21	— 24	— 28	— 35
24	+ 8	+ 5	+ 1	0	— 1	— 2
25	38	34	28	+ 30	+ 28	+ 25
26	78	86	80	80	78	78
27	138	138	143	146	141	146
28	174	185	195	200	208	203
29	184	198	206	218	219	225
30	+144	+153	+180	+184	+183	201
20	— 80	— 92	—100	—104	—109	—116

Auch bei diesen Beobachtungen war, um stärkere Ablenkungen zu erlangen, die Breite des Streifens = 3; ausserdem aber ist zu bemerken, dass die Azimuthe in dieser Versuchsreihe nicht den frühern entsprechen, weil, bei einer nothwendigen Reparatur an der Störer'schen Maschine, der Zeiger, welcher die Azimuthe angiebt, eine andere Stellung erhalten hatte. Taf IV giebt 3 dieser Versuchsreihen graphisch dargestellt, für die Geschwindigkeiten: 260, 400 und 650; die graphische Construction der übrigen 3 Reihen würde die Zeichnung zu verworren gemacht haben. Aus den construirten 3 Curven ersieht man nun, dass um so grösser die Geschwindigkeit des Drehens ist, um so mehr ist der Durchschnitt der Abscissenaxe nach rechts hin verschoben oder um so später wird der Strom = 0, oder, was dasselbe ist, um so mehr müsste der gewöhnliche Commutator nach Richtung der Drehung hin verschoben werden, wenn man den Strom immer in derselben Richtung behalten wollte. Ferner ersieht man, dass die Ströme für grössere Geschwindigkeiten stärker werden, aber lange nicht im Verhältniss der Geschwindigkeiten. Alles dieses ist mit dem früher Ermittelten ganz in Uebereinstimmung.

Merkwürdig ist, dass bei dem Azimuth $27^1/_2$ die Stromstärke bei allen 3 Reihen fast die gleiche Grösse von 80 erreicht, so dass sich hier alle 3 Curven schneiden; ja dieses ist auch für die übrigen 3 Reihen wahr, wie man aus unserer Versuchstabelle ersieht bei dem Azimuth 26; in der That, dieses Azimuth entspricht (bei der Breite des leitenden Streifens = 3) dem Azimuth der Mitte des Streifens = $27^1/_2$, für welche Mitte unsere Curven construirt sind. Die Ursache davon erkennt man leicht darin, dass die Curven für grössere Schnelligkeit an ihrem Nullpunkte nach rechts geschoben sind, während die grössern Maxima ihre Phase nicht ändern; daraus folgt, dass das Aufsteigen der Curven um so steiler wird, einer je grösseren Geschwindigkeit sie entsprechen. Dieses Durchschneiden sämmtlicher Curven fast in einem Punkte *C* spricht also deutlicher, als es die Construction der Curven zulässt, dafür, dass die Maxima bei *A* sich nur wenig verschieben bei Vergrösserung der Geschwindigkeit. Es scheint mir

nun dieser Umstand, dass sich die Wendepunkte bei allen Geschwindigkeiten nicht verrücken, während die Nullpunkte der Curven sich verschieben, darauf hinzudeuten, dass die Lage beider von verschiedenen Ursachen bedingt werde, die Lage der Wendepunkte durch die raschere Veränderung der Magnetisirung der Eisencylinder, die Lage der Nullpunkte aber durch die secundären Ströme, wie ich es in den frühern Abhandlungen auseinandergesetzt habe.

C. Endlich liess ich drittens die Breite des leitenden Streifens wachsen, indem ich denselben zuerst = 2, dann = 4, dann = 6 und endlich = 8 machte, während sowohl die Geschwindigkeit beständig blieb (400 Umdrehungen in der Minute), als auch dieselbe Verbindung 1 beibehalten wurde. Bei diesen Versuchen erfolgt, den früher hergeleiteten Formeln gemäss, beim Azimuth α und der Stellung des Commutators γ der Eintritt des Stroms bei $\alpha - \gamma - 17{,}5$ nach der Normalstellung der Eisencylinder und das Ende desselben bei $\alpha - 18{,}2$; das Ende erfolgt also, da $\alpha - 18{,}2$ von γ unabhängig ist, für jede Breite des leitenden Streifens immer bei derselben Phase der Induction, der Anfang aber tritt bei verschiedenen Phasen ein. Die Beobachtung gab nun folgende Stromstärken:

Azimuth.	Stromstärken für d. leitenden Streifen =			
	2	4	6	8
20	— 24	— 98	— 202	— 352
22	+ 8	— 21	— 108	— 242
24	45	66	+ 28	— 92
26	104	212	240	+ 182
28	60	256	384	408
30	42	148	388	538
32	52	120	259	582
34	60	144	234	382
36	57	156	258	348
38	43	128	248	361
40	21	92	199	328

Um die Bedeutung der in dieser Versuchstabelle enthaltenen Resultate sich zu verdeutlichen, hat man nur einen Blick

auf die Tafel V zu werfen, welche durch *AEFGC* die in der Tafel I enthaltene Curve nur in einem auf die Hälfte verkleinerten Maassstabe zeigt, während $AG'F'E'C'$ ganz dieselbe Curve darstellt für die vorhergehende Periode der Stromänderungen; während die erste z. B. der Bewegung eines Cylinders vom Nordpol bis zum Südpol der Magnete entspricht, drückt die Curve $AG'F'E'C'$ die Stromänderungen für die Bewegung des Cylinders vom Südpol bis zum folgenden Nordpol aus; sie ist nach unten gewandt, weil die Ströme hier gegen die frühern negativ sind. Die Linie *MN* ist diejenige Phase des Inductionsstroms, welche der Normalstellung der Cylinder entspricht. In der ersten Versuchsreihe, für die Breite des leitenden Streifens = 2, drückt die erste Zahl —24 den Flächenraum $\alpha\alpha'\beta\beta'$ aus, die zweite +8 den Flächenraum $\beta\beta'A + A\gamma\gamma'$, die dritte den Flächenraum $\gamma\gamma'\delta\delta'$ u. s. f. — In der zweiten Reihe der Stromstärken, welche der Breite des Streifens 4 entspricht, hören für dasselbe Azimuth die Ströme bei derselben Phase auf, wie frührer für die Breite des Streifens = 2, beginnen aber bei einer Phase, die um 2 nach links liegt; es entspricht also die erste Zahl — 98 der Fläche $\varepsilon\varepsilon'\beta\beta'$, die zweite Zahl — 21 der Fäche $\alpha\alpha'A + A\gamma\gamma'$ u. s. f. Nun ist aber $\varepsilon\varepsilon'\beta\beta' = \varepsilon\varepsilon'\alpha\alpha' + \alpha\alpha'\beta\beta'$, folglich müssten wir die erste Zahl der zweiten Columne (ich zähle nur die Columnen der Stromstärken, nicht die der Azimuthe) — 98 erhalten, wenn wir die erste Zahl — 24 der ersten Columne zu der Stromstärke addiren, welche in der ersten Columne dem Azimuthe 18 entspräche; dies ist aber offenbar dieselbe Zahl, nur mit negativem Zeichen, welche beim Azimuth 38 in der ersten Columne steht, also — 44; es müssten also $\varepsilon\varepsilon'\beta\beta' = (-24) + (-44)$ sein oder —68; statt dessen haben wir —98 gefunden. Eben so müsste die zweite Zahl der zweiten Columne — 21 gleich sein der Summe der Ströme für die Azimuthe 22 u. 20 in der ersten Columne, also $(+8) + (-24) = -16$, statt dessen ist sie — 21. In der dritten Columne der Stromstärke, welche der Breite des Streifens = 6 angehört, entspricht die erste Zahl — 202 der Fläche $\theta\theta'\beta\beta' = \theta\theta'\varepsilon\varepsilon' + \varepsilon\varepsilon'\alpha\alpha' + \alpha\alpha'\beta\beta'$, d. h. der Summe der ersten Zahl der ersten Columne — 24, der Zahl der ersten Columne — 44

beim Azimuth 38, und der Zahl — 58 beim Azimuth 36; es ist also $\theta\theta'\beta\beta' = -24 - 44 - 58 = -126$; statt dessen haben wir — 202 gefunden. — Ganz eben so kann man für die Stromstärken, bei der Breite des leitenden Streifens = 8, zeigen, dass die dortigen Zahlen eigentlich die Summe von 4 Zahlen der ersten Columne sein müssten, was sich aber in der That keinesweges bestätigt. Um zu zeigen, wie weit die aus der Summirung hergeleiteten Zahlen von den wirklich beobachteten abweichen, habe ich die folgende Tafel entworfen für die Breite der Streifen 4, 6, 8, wo für jede dieser Breiten die erste Columne die wirklich beobachteten Stromstärken enthält, die zweite diese Werthe, wie sie sich durch Summation der für die Breite = 2 gefundenen Werthe herausstellen, und die dritte Columne die Unterschiede Δ dieser Zahlen.

Stromstärken.

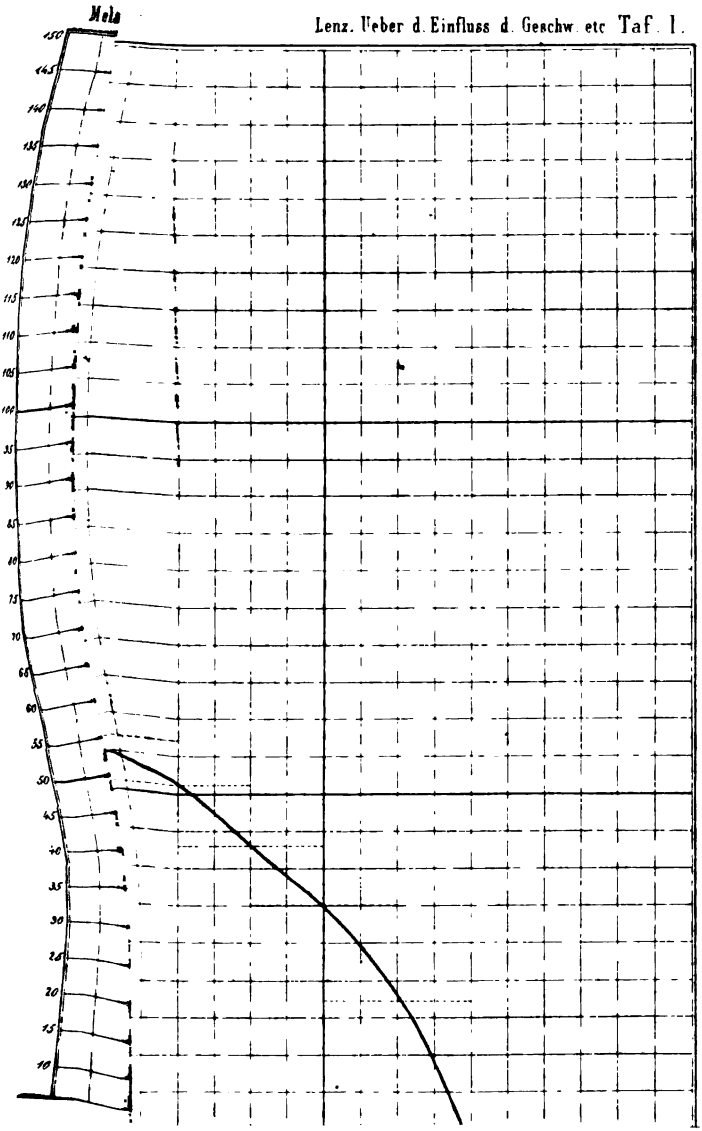
Azimuth.	Breite d. Streif. = 4.			Breite d. Streif. = 6.			Breite d. Streif. = 8.		
	beobachtet.	summirt.	Δ	beobachtet.	summirt.	Δ	beobachtet.	summirt.	Δ
20	— 98	— 67	— 31	— 202	—124	— 78	—352	—184	—168
22	— 21	— 17	— 4	— 108	— 60	— 48	—242	—117	—125
24	+ 66	+ 52	+ 14	+ 28	+ 28	0	— 92	— 15	— 77
26	+ 212	149	63	240	156	+ 84	+182	+132	+ 50
28	+ 256	164	92	384	209	175	408	216	192
30	+ 148	102	46	388	206	182	538	251	287
32	+ 120	94	26	259	154	105	582	258	324
34	+ 144	112	32	234	154	80	382	214	168
36	+ 156	117	39	258	169	89	348	211	137
38	+ 128	100	28	248	160	88	361	212	149

Aus dieser Tabelle ersieht man, dass der Strom, welcher für irgend ein Vielfaches der Breite des leitenden Streifens beobachtet wird, immer grösser ausfällt als der aus den einzelnen Breiten, welche in ihm enthalten sind, summirte, und dass der Unterschied zwischen ihnen um so grösser wird, aus je mehr einzelnen Stücken die Breite des leitenden Streifens besteht. So ist z. B. für die stärksten Ströme bei der Breite 4 dieser Unterschied = 92, für die Breite 6 ist er = 182 und für die Breite 8 endlich wurde er = 324 be-

stimmt Daraus folgt nun zunächst, dass unsere in der 2ten Abhandlung gemachte Annahme, es werde durch den leitenden Streifen gleichsam ein Stück aus der Quadratur der ganzen Curve herausgeschnitten, nicht richtig ist, sondern dass die diesem Stück entsprechende Stromstärke in der Beobachtung immer kleiner ausfällt, als sie dem Ausschnitt zukömmt, ihr aber um so näher kommt, je breiter der leitende Streifen ist. Die Ursache dieser Verringerung kann nur in dem beim Eintritt des Stroms sich bildenden, entgegengesetzten Extrastrom gesucht werden und darnach ist also auch ein früher ausgesprochene Satz zu berichtigen; es können nämlich der beim Eintritt des Inductionsstroms sich bildende, entgegengesetzt gerichtete, Extrastrom, und der beim Aufhören des Inductionsstroms entstehende gleichgerichtete Extrastrom sich nicht compensiren, — wie dort angenommen wurde, — da der erste Extrastrom sich völlig entwickeln kann, weil die Kette nach seiner Bildung noch geschlossen bleibt, — der letzte Extrastrom aber verloren geht, weil im Augenblick, wo er sich bilden sollte, die Kette geöffnet wird. Da nun jeder Strom für die Breite des leitenden Streifens $= 2$ durch seinen Extrastrom geschwächt wird, so wird diese Schwächung um so mehr hervortreten in der Differenz zwischem dem Strom einer grössern Breite und dem durch Summirung der einzelnen Breiten erhaltenen, je grösser diese Breite genommen wird.

Es wird indessen durch diesen Umstand die Form der Curve, welche, bei derselben Breite des Streifens, die Veränderung der electromotorischen Kraft in den verschiedenen Phasen hervorbringt, nicht geändert, weil der störend einwirkende Extrastrom immer dem eigentlichen Inductionsstrom proportional ist, die beobachteten Ströme also immer um ein ihnen proportionales Stück vermindert werden; es ist gleichsam als wenn der leitende Streifen des Commutators von geringerer Breite genommen wäre, als er wirklich ist, was die Gestalt der krummen Linie offenbar nicht ändern würde.

(Aus dem *Bull. phys.-mathém. T. XVI. No.* 12.)


Mola
150
145
140
135
130
125
120
115
110
105
100
95
90
85
80
75
70
65
60
55
50
45
40
35
30
25
20
15
10

20 November / 2 Décember 1857.

Ueber die neue geologische Karte von Europa von André Dumont, Paris et Liège 1857; vom Akademiker ABICH.

In voller Würdigung des unverkennbaren wissenschaftlichen und artistischen Werthes der geologischen Karte von Europa, welche der gelehrte Verfasser der *Carte géologique de la Belgique* kurz vor seinem Tode herausgegeben hat, halte ich mich für verpflichtet auf einige Grundzüge der Farbendarstellung der geologischen Verhältnisse der kaukasischen Länder auf dieser Karte aufmerksam zu machen, welche mit den Resultaten aller Untersuchungen in einen auffallenden Widerspruch treten, die über die Geologie dieser Länder veröffentlicht worden sind. Die werthvollen Beobachtungen von Dubois de Montpéreux haben für alle bisherigen Darstellungen des Kaukasus immer die wesentlichste Grundlage gebildet. Der neuen Karte von Dumont, die ganz von dieser Grundlage abweicht, fehlen alle Angaben über die meinen Nachforschungen völlig unerreichbar gebliebenen Quellen, aus welchen die dem Verfasser nöthig geschienenen Umgestaltungen hervorgegangen sein könnten.

Den sorgfältigen und umfassenden Untersuchungen zu Folge, welche von mir in den betreffenden Gegenden angestellt worden sind, kann ich aber nicht anders, als jene Abänderungen für Irrthümer zu erklären Zur Vermeidung der Verwirrung, welche unter solchen Umständen bestimmterer Entwicklung der geologischen Verhältnisse der kaukasischen Länder droht, wird eine nähere Angabe dieser Irrthümer nothwendig.

Die violette Farbe *R*, welche dem Farbenschema der Dumont'schen Karte gemäss die untere Abtheilung der de-

vonischen Formation ausdrückt, muss, soweit dieselbe dem kaukasischen Gebirgszuge zwischen dem 38sten und 47sten Grade der geographischen Länge eingetragen ist, gänzlich eliminirt werden. — In der Wirklichkeit ist der so bezeichnete Raum in dem grösseren Theile der Westhälfte des Gebirges durch das Eintreten einer fundamentalen Urgebirgszone in Anspruch genommen, an deren Zusammensetzung krystallinische Schiefer einen wesentlichen Antheil nehmen. Drei mächtige vulkanische Eruptionsgebilde, der Kasbegk, der Elburuz und der Beitlamisch oder Schaltrak — der letztere im Kreise Tschegem — zwischen den beiden erstgenannten Bergen, kommen innerhalb dieser Zone krystallinischer Gesteine zum Durchbruch. Eine problematische Schiefer-Formation, welche die Repräsentanten des ächten Dachschiefers nirgends zeigt, und aus mehr oder minder kalkreichen Schiefern zusammengesetzt wird, umsäumt diese Zone, und dehnt sich zugleich über die ganze östliche Hälfte des, auf der Karte mit *R* bezeichneten Raumes aus. Dieses Schiefergebirge, dessen älteste Glieder höchstens das Alter des Lias einnehmen dürften, der bei Dumont mit *L* bezeichnet ist, wird auf der nördlichen Seite des Gebirges von mächtigen jurassischen und cretensen Kalken überlagert, auf welchen ein reichgeschichtetes Tertiairgebirge ruht. Paläozoische Bildungen, deren möglicher Weise versteckte Existenz innerhalb der Zone metamorphischer Gesteine im Kaukasus im hohen Grade unwahrscheinlich ist, sind dagegen als wesentlich integrirende Theile des Fundamentalgebirges der Plateauländer von Azerbeidjan und Armenien auf das Bestimmteste hervorgetreten. Durch Bergkalk-Etagen und devonische Schichten repräsentirt, welche im Verhältniss concordirender Lagerung sehr häufig zu einem geognostischen Ganzen von grosser Mächtigkeit verbunden sind, dehnt sich das paläozoische Terrain vom Ararat an in nordöstlicher und südöstlicher Richtung über die Araxes-Ebene aus und greift tief in das Gebirge im Süden des Goktschai-See's ein. Von Rudisten- und Acteonellenkalken wie auch von Nummulitenschichten bedeckt, ist dasselbe von mir in seiner weiteren südöstlichen Fortsetzung bis in die Nähe von Tabriz erkannt

und verfolgt worden. — Hommaire de Hell u. Woskoboinikof haben palaeozoische Bildungen bis Teheran und Astarabad nachgewiesen; Kennet Loftus zeigte ihre Fortsetzung bis tief in die Gebirge von Zagros und Luristan, und P. Tschichatschef wie Hamilton haben ihre Ausdehnung in Kleinasien verfolgt. Diesen Andeutungen zu Folge müssen nun die paläozoischen Bildungen von *E* bis *H* auf den mit den rothen Farben angelegten Räumen des armenischen Hochlandes bei Dumont ein sehr bedeutendes Terrain in Anspruch nehmen. Bestimmtere Angaben über die relative Vertheilung dieses Terrain werden auf einer wie ich hoffe bald von mir zu publicirenden geognostischen Karte der kaukasischen Länder einen graphischen Ausdruck finden.

Eine bedeutende räumliche Abänderung ist ferner in Bezug auf die dunkelgrüne Farbe *e* nöthig, welche auf der Karte von Dumont das eocene, wie das Nummuliten-Terrain auszudrücken bestimmt ist.

In keinem einzigen Gliede des Tertiairschichten-Verbandes, der auf dem nördlichen Abhange des Kaukasus-Gebirges die Kreidebildungen überlagert, ist es mir gelungen, irgend eine Nummulitenart auzufinden. — Wenn daher auf der Karte von Dumont auf der nordöstlichen Seite des kaukasischen Gebirges vom Terek an längs der kaspischen Küste, so wie auch jenseits des kaspischen Meeres am Ust-Urt durch die Farbe *e* Nummuliten führende Schichten ausgedrückt werden sollen, so muss diese Farbe *e* daselbst entfernt und durch die gelben Farben *m* und *p* ersetzt werden.

Fossilenreiche Schichten der durch zahlreiche Nummuliten charakterisirten Formation sind dagegen auf den Südabhängen des kaukasischen Gebirges in Imeretien und Ossetien vorhanden Demungeachtet muss doch die Farbe *e* im Süden des Kaukasus auf der Karte von Dumont sehr eingeschränkt und, zumal innerhalb der mittleren Region der grossen Flachthäler des Kur und des Alassan, so wie der colchischen Niederung ganz unterdrückt werden. Auf beiden angedeuteten Räumen werden von *e* nur Streifen übrigbleiben, die in Verbindung mit der durch die grüne Farbe ausgedrückten Kreideformation *Cr*, Flächen begränzen, auf wel-

chen nebeneinander mit Unterbrechung fortlaufende Zonen von *m* und *p* Glieder der mittleren und neuesten Tertiairzeit zu repräsentiren haben.

Einen bedeutenderen und vielverzweigteren Raum hat dagegen das durch die dunkelgrüne Farbe ausgedrückte Nummuliten Terrain (*e*) auf einem grossem Theile des Raumes der armenischen Hochgebiete einzunehmen, welcher zwischen dem Araxes und Kur mit den rothen Farben *V* und π angelegt ist.

Sehr auffallend ist es, dass die gelbe, das miocene Terrain darstellende Farbe *m* auf dem gesammten Isthmus zwischen dem kaspischen und schwarzen Meere im Süden des kaukasischen Gebirgszuges bei Dumont an keiner einzigen Stelle zur Anwendung gekommen ist. Nichtsdestoweniger muss diese Farbe *m* mit einer fast ununterbrochnen, mehr oder minder breiten Zone das gesammte kaukasische Gebirge umsäumen. Auch macht das Vorhandensein einer eben so ausgedehnten, als mächtigen miocenen Formation, welche von mir auf dem armenischen Hochlande wie in Nord-Persien bis weit über den Urmia-See hinaus kürzlich nachgewiesen worden ist, die häufige Mitanwendung der Farben *m* und *p* auf jenen Räumen nothwendig.

Die ältesten Glieder dieser miocenen Formation werden auf den taurischen und persischen Hochländern durch oft marmorartige, insbesondere aber korallenreiche Kalk-Etagen gebildet, welche Fossilien einschliessen, die den geologischen Horizont des *calcaire moëllon* Süd-Frankreichs über Corsica, Sardinien, Griechenland, Kleinasien, den Ararat hinaus, bis zu den Zagros-Ketten und zum persischen Meerbusen auszudehnen gebieten. Die stratigraphische Natur und örtlich orographische Vertheilung dieser anthozoen, foraminiferen- und bryozoenreichen Kalke *) auf dem armenischen Hochlande begünstigen durchgängig die Vorstellung, welche in

*) in welchen *Pecten scabriusculus*, *P. benedictus Lam.*, *Haliotis Philberti Marc.*, *Clypeaster altus*, *Astrea Ellisiana*, *A. Guettardi*, *Prionastrea irregularis* und *Porites* Arten als Leitfossilien von grosser Verbreitungssphäre vorzugsweise zu nennen sind.

den gewöhnlich schroff absetzenden Etagen dieser oft alpine Höhen formirenden Kalke die Steilabfälle von Gestaden erkennen möchte, die einem ursprünglich sehr tiefen Meere angehört haben müssen.

Die jüngsten Glieder der bunten Sandstein- und Mergelformation, welche, jene Korallenkalke überlagernd, dem Salzthone mit seinem Gypse und Steinsalze auf den verschiedenen Stufen der Thalebenen des Araxes wie von Erzerum zur Unterlage dienen, schliessen Fossilien ein, die den subapenninen Charakter tragen. Die Abdrücke von gut bestimmbaren Dikotyledonen-Blättern und schilfartigen Gräsern, welche dem Horizonte der Schichten von Oehningen nahe stehen, finden sich am Fusse des Ararat in den Mytilus führenden oberen Schichten eines geognostischen Ganzen, dessen untere Glieder die zuvor bezeichneten Mergel- uud Sandsteinschichten sind. Eine noch jüngere Stellung als diese sämmtlichen Bildungen nimmt das Steinsalz im russischen Armenien ein. Grosse starkgekrümmte dünnschalige Congerien, welche der *Congeria polymorpha* sehr ähnlich sind, bilden, zuweilen zusammen mit Paludinen und Melanien, die Kennzeichen älterer Diluvial-Schichten, welche mit den Ablagerungen vulkanischer Tufe und Conglomerate wechseln, und häufig von den Lavaströmen der grossen Eruptionssysteme bedeckt sind.

Das Vorhandensein aller im Vorhergehenden berührten Bildungen jüngerer Zeit auf den Hochebenen des Araxes- und Araratgebietes wie von Erzerum spricht wohl dafür, dass der gesammte kleinasiatische Continent innerhalb der letzten Hälfte der Tertiairzeit eine langsame, nach allen Richtungen hin vielleicht nicht gleichmässig wirksam gewesene Hebung erfahren haben muss. Am Schlusse der tertiairen Zeit, am Anfange unsrer gegenwärtigen Epoche, wohin ich die intensivste Thätigkeit vulkanischer Eruptionen auf dem Isthmus zwischen dem kaspischen und schwarzen Meere wie in Kleinasien zu stellen geneigt bin, scheint der Totaleffect dieser Erhebung vielleicht 5000 Fuss betragen zu haben.

(Aus dem *Bull. phys.-mathém. T. XVI. No.* 15.)

$\frac{18}{30}$ December 1857.

Ueber Ozokerit, Neft-gil und Kir; von J. FRITZSCHE.

Zur Zeit der Versammlung der Naturforscher und Aerzte in Wien im September 1856 wurden von der dortigen geologischen Reichsanstalt an die Mineralogen, Geologen und Chemiker neben mehreren Mineralien auch Stücke einer Substanz vertheilt, welche auf der gedruckten Etiquette folgendermassen bezeichnet war:

Bergwachs,
ausgeschmolzener Ozokerit.
Boryslaw, Galizien.

Geschenk von Herrn Robert Doms, Fabriksbesitzer in Lemberg.

Ich war so glücklich in Besitz einiger Stücke dieser interessanten Substanz zu gelangen, und als ich bald nach meiner Rückkehr nach St. Petersburg einige Versuche über ihr Verhalten gegen Lösungsmittel anstellte, beobachtete ich beim Behandeln mit Aether Erscheinungen, über welche ich in den über Ozokerit veröffentlichten Abhandlungen nichts angeführt fand, und welche mich zu einer weiteren Verfolgung meiner Resultate veranlassten. Ich bin nun zwar mit der Bearbeitung dieses Gegenstandes noch lange nicht zum Abschlusse gekommen, allein die grosse Aehnlichkeit des in Rede stehenden Ozokerits mit dem auf der Insel *Tschelekän* im Caspischen Meere sich findenden Neft-gil, von welchem ich durch die Güte des Hrn. Baron v. Tornauw ein Stück er-

halten habe, lässt mich jetzt eine, wenn auch nur fragmentarische Mittheilung über diese Substanzen zweckmässig erscheinen. Ich beginne diese mit einer kurzen Charakteristik des genannten Ozokerits und knüpfe daran Beobachtungen und Erörterungen über Neft-gil und Kir.

Der ausgeschmolzene Ozokerit bildet eine dunkelbraune Masse von schwachem, eigenthümlich empyreumatischem Geruche, welche leicht mit dem Nagel Eindrücke annimmt, sich zwischen den Fingern kneten und mit dem Messer leicht schneiden lässt, ohne daran zu haften. Seinen Schmelzpunkt fand ich bei ungefähr + 63° C. liegend, und sein specifisches Gewicht etwas leichter als Wasser. Uebergiesst man ihn mit seinem 5—6fachen Gewicht Aether, so löst dieser beim Schütteln damit einen Theil davon auf, indem er eine brandgelbe Farbe annimmt, lässt aber einen anderen Theil ungelöst. Dieses ungelöste, welches sich von der Oberfläche der Substanz als höchst feine Flitter ablöst, und in der Flüssigkeit suspendirt bleibt, bildet mit letzterer ein dünnflüssiges Magma, welches sich sehr ähnlich verhält wie in Wasser aufgeschlämmter Thon, indem es gleich diesem bei leisem Umschütteln ein flimmerndes Ansehen besitzt, sich nur höchst langsam klärt und beim Filtriren nur höchst langsam durch das Filter geht, weil es die Wände desselben mit einer die Flüssigkeit nur sehr langsam durchlassenden Schicht der feinvertheilten unlöslichen Substanz bedeckt.

Die ätherische Lösung besitzt eine brandgelbe Farbe und giebt beim Erkälten in einem Gemenge von Eis und Wasser sehr bald einen pulverförmigen Niederschlag; dieser erschien unter dem Mikroscope, zwischen zwei Glasplatten in der ätherischen Lösung schwimmend betrachtet, als unregelmässige, sehr feine und dünne, concentrisch zusammengruppirte Kristallblättchen, und nach dem Abfiltriren der Mutterlauge, Auswaschen mit etwas Aether und Trocknen an der Luft stellt er ein hellbräunliches, etwas klebriges und deshalb zusammenbackendes Pulver dar. Beim Kochen mit 95-procentigem Alcohol schmilzt er zu einer gelblichen Masse, löst sich in geringer Menge auf und scheidet sich beim Erkalten sehr bald in weislichen Flocken aus, welche sich bei der

Betrachtung durch das Mikroscop aus sehr feinen unregelmässigen Blättchen bestehend erwiesen; sammelt man diese auf einem Filter, so erhält man nach dem Trocknen bei der gewöhnlichen Temperatur eine höchst poröse und deshalb sehr leichte, etwas bräunlich gefärbte Masse, welche schon beim Betrachten durch die Loupe deutlich ihre kristallinische Struktur erkennen lässt. Die von dem durch Erkälten ausgeschiedenen pulverförmigen Niederschlage abfiltrirte ätherische Lösung lässt nach dem Verdampfen des Aethers eine schmierige, fettartige Masse von gelbbrauner Farbe zurück.

Der im Aether ungelöst gebliebene Theil des ausgeschmolzenen Ozokerits trocknet beim Verdunsten des in ihm aufgesogenen Aethers entweder gänzlich zu einer braunschwarzen, compakten Masse ein, welche, wenn man gehörig mit Aether ausgewaschen hatte, ziemlich brüchig und hart ist und beim Reiben mit einem harten Körper harzartigen Glanz annimmt, oder er behält theilweise seine hellbraune Farbe und ist dann an diesen Stellen porös. Gegen Alcohol verhält sich dieser Körper ganz so, wie der obenbeschriebene pulverförmige Niederschlag; es gelang mir nicht ihn mit diesem Lösungsmittel zu erschöpfen und es blieb auch nach vielmaligem Auskochen mit grossen Mengen 90 — 95procentigen Alcohols immer noch eine grosse Menge eines geschmolzenen braunschwarzen Körpers als Rückstand, welchen ich für die von Malaguti [1]) mit dem Namen »brauner Ozokerit« bezeichnete Substanz halte. Dieser Rückstand schmilzt bei ungefähr 76° C.; beim Schütteln mit Aether verhielt er sich dem ausgeschmolzenen Ozokerite sehr ähnlich, indem sich anfangs von seiner Oberfläche ein flitteriger Körper ablöste, dann aber die ganze Masse sich zertheilte, und auch die abfiltrirte ätherische Lösung beim Erkälten einen pulverförmigen, unter dem Mikroscope aber nicht als Blätter, sondern als kugelige Massen sich darstellenden Niederschlag absetzte.

1) *Ann. de Ch. et de Ph. T. 66. p. 396. 1836. Ann. der Pharmac. Bd. 23. p. 291. 1837.* In dieser Abhandlung wird Schrötter überall als Schrotfer citirt, und merkwürdigerweise ist diese Verunstaltung auch in die Uebersetzung übergegangen!

Ein eigenthümliches Verhalten zeigt der ausgeschmolzene Ozokerit auch gegen Benzin, in welchem sich bei der gewöhnlichen Temperatur nur ein Theil davon wirklich auflöst, ein anderer Theil aber als gallertartige Masse ungelöst zurückbleibt. Als ich einen Theil jenes Ozokerits mit drei Theilen Benzin übergoss, erhielt ich durch anhaltendes, mit gelindem Erwärmen verbundenes Schütteln ein gleichförmiges dickflüssiges Magma, welches nach dem Erkalten bis zur gewöhnlichen Temperatur zu einer Gallerte gestanden war. Durch Zusatz von noch zwei Theilen Benzin entstand ein bei der gewöhnlichen Temperatur dickflüssiges Magma, welches beim Erwärmen bis zu ungefähr 50° C. sich in eine klare Flüssigkeit verwandelte; diese konnte nun durch ein heissgehaltenes Filter filtrirt werden, und liess darauf nach dem Auswaschen mit Benzin nur eine höchst geringe Menge fremdartiger Beimengungen zurück. Die filtrirte Lösung setzte beim Erkalten bis zur gewöhnlichen Temperatur eine grosse Menge eines gallertartigen Niederschlages ab, dessen Menge sich bei weiterer Erniedrigung der Temperatur noch bedeutend vermehrte; auf einem Filter gesammelt und mit Benzin ausgewaschen bildet er eine hellbraune Gallerte, und trocknet an der Luft zu einer braunschwarzen Masse ein, welche der obenerwähnten, beim Behandeln dieses Ozokerits mit Aether als Rückstand bleibenden sehr ähnlich sieht, und sich auch gegen Aether und Alcohol wie diese verhält. Die von dem gallertartigen Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit lässt nach dem Abdestilliren des Benzins eine schmierige Masse zurück, welche sich in Aether durch gelindes Erwärmen löst; aus dieser Lösung scheidet sich beim Erkälten ein ganz ähnlicher Niederschlag aus, wie aus der durch unmittelbares Behandeln des in Rede stehenden Ozokerits mit Aether erhaltenen Lösung, und derselbe Körper scheidet sich aus der Benzinlösung durch Zusatz von 90procentigem Alcohol in hellbräunlichen gallertartigen Flocken aus. Ganz wie Benzin verhält sich auch die weisse Naphta von Surachani bei Baku [2], von welcher ich eine Probe der gütigen Mittheilung meines verehrten Collegen Abich verdanke.

2) Woskoboinikow im russ. Bergjournale von 1827 Heft IX p. 45.

Beim Kochen des ausgeschmolzenen Ozokerits mit 95procentigem Alcohol erhielt ich, eben so wie Malaguti mit dem Ozokerite vom Berge Zietrisika, eine Lösung, welche beim Erkalten einen flockigen Körper absetzte, dessen äusseres Ansehen mit den obenbeschriebenen, durch Alcohol erhaltenen Präparaten vollkommen übereinstimmte.

Bei der Destillation, welche in einer Glasretorte über der Weingeistlampe mit ungefähr 20 Grm. Substanz vorgenommen und rasch zu Ende geführt wurde, gab der ausgeschmolzene Ozokerit ein festes, gelblichgefärbtes Produkt, dessen Schmelzpunkt ungefähr bei + 50° C. lag, und welches sich in Aether bei gelindem Erwärmen in reichlicher Menge löste, beim Erkälten dieser Lösung aber in einem Gemenge von Eis und Wasser sich in voluminösen Flocken wieder ausschied. Durch Sammeln auf einem Filter und Pressen zwischen Fliesspapier lieferten diese Flocken ein farbloses Produkt, welches sich in kochendem 95procentigem Alcohol in geringer Menge löste, und beim Erkalten dieser Lösung in unregelmässigen kristallinischen Blättchen anschoss, welche nach dem Trocknen ein voluminöses, blendendweisses Präparat lieferten. Dieses hat im äusseren Ansehen die grösste Aehnlichkeit mit auf gleiche Weise kristallisirtem Paraffin, unterscheidet sich aber von ihm durch seinen viel höheren Schmelzpunkt, welchen ich bei + 62° C. ungefähr fand, während von mir selbst aus Holztheer bereitetes Paraffin schon bei ungefähr + 42° C. schmolz. Einen zweiten Unterschied zwischen diesen beiden Körpern fand ich in ihrem Verhalten gegen Aether; als ich 0,5 Grmm. von jedem derselben mit 5 C. C. Aether übergoss, löste sich das Paraffin mit grosser Leichtigkeit bald vollkommen auf, während von der Substanz aus dem Ozokerit sich bei der gewöhnlichen Temperatur nur wenig löste, das durch Erhöhung der Temperatur aber aufgelöste sich beim Erkalten bis auf die gewöhnliche Temperatur in gallertartig-kristallinischen Flocken wieder ausschied und die Flüssigkeit gestehen machte. Endlich bietet auch noch das Ansehen der beiden Körper in geschmolzenem und wieder erstarrtem Zustande einige Verschiedenheit dar, indem das Paraffin durchsichtiger

und kristallinischer ist, als die Substanz aus dem Ozokerit, welche ein mehr wachsartiges Ansehen besitzt. Wenn nun auch nach allem diesem die Verschiedenheit der beiden Substanzen, welche schon Malaguti erkannt hat, keinem Zweifel unterliegen kann, so bleibt doch noch die Frage zu entscheiden, ob das Produkt der Destillation des Ozokerits nicht identisch mit Ceroten ist. Eine kleine Probe dieser Substanz, welche ich der Güte ihres Entdeckers verdanke, hat mich in den Stand gesetzt, sie mit der aus dem Ozokerit zu vergleichen, und ich habe dabei zwar eine grosse Aehnlichkeit, aber keine vollkommene Gleichheit gefunden. Den Schmelzpunkt des Cerotens fand ich bei + 55° C. ungefähr [3]) (also um 7° niedriger) und seine Löslichkeit in Aether grösser als bei der Substanz aus dem Ozokerit [4]).

---

3) Da dieser Schmelzpunkt um einige Grade niedriger ist, als der von Brodie gefundene (57 — 58°), so muss ich anführen, wie ich die Schmelzpunkte der angegebenen Substanzen bestimmt habe. Da ich nicht hinreichend viel Substanz besass, um die Thermometerkugel in die geschmolzene Masse einzusenken, so brachte ich 0,5 Grm. von jeder Substanz in ein Probierrohr, verschloss dieses nahe oberhalb derselben durch einen Pfropfen von Baumwolle und senkte das so vorbereitete Rohr mit einem Thermometer zusammen in einen Kolben mit Wasser, welches durch eine Weingeistlampe erwärmt wurde. Hat man die geschmolzene Substanz in dünnen Lagen an den Wänden des Rohres erkalten lassen, so kann man den Schmelzpunkt recht gut beobachten.

4) Was die Analysen sowohl des rohen Ozokerits als auch der aus ihm durch Destillation erhaltenen paraffinähnlichen Substanz betrifft, so bedürfen diese einer Revision, denn sie sind nach dem alten Atomgewichte des Kohlenstoffs berechnet, wornach folgende Zahlen sich ergaben:

	Roher Ozokerit.		Paraffinähnliche Substanz.		
	Magnus	Schrötter	Malaguti		Walter
Kohlenstoff	85,75.	86,204.	85,70.	85,96.	85,85.
Wasserstoff	15,15 *).	13,787.	14,20.	14,36 **).	14,28
	100,90.	99,991.	99,90.	100,32.	100,13.

Berechnet man aber die bei diesen Analysen erhaltenen Mengen Kohlensäure und Wasser nach den Tabellen von Weber, so ergeben sich folgende Resultate.

Diese schon vor beinahe einem Jahre erhaltenen Resultate, welche in vielem mit den von Malaguti bei der Untersuchung eines Ozokerits vom Berge Zietrisika in der Moldau erhaltenen übereinstimmen, beabsichtigte ich vor ihrer Publikation weiter zu verfolgen, sowohl um jene Frage zur vollständigen Lösung zu bringen, als auch um das Verhalten des ausgeschmolzenen Ozokerits mit dem des natürlichen zu vergleichen; nur der letztere Theil dieses Vorhabens ist aber bis jetzt zur Ausführung gekommen und zwar in Folge der obenerwähnten Mittheilung eines Stückes Neft-gil.

Zu dieser Vergleichung benutzte ich zwei Stücke Ozokerit von Slanik in der Moldau aus dem mineralogischen Museum unserer Akademie, und eine kleine Probe von demselben Fundort, welche Herr Dr. v. Rauch mir aus seiner Sammlung zur Verfügung zu stellen so gütig war. Alle diese waren zwar frei von anhängender Bergart, allein bei drei anderen Stücken von demselben Fundorte, welche ich aus dem Museum des Bergcorps zur Ansicht erhielt, und welche sämmtlich mit Bergart durchsetzt waren, hatte der Ozokerit ein so gleiches Ansehen mit jenem, dass kein Zweifel über ihre Identität obwalten konnte. Alle diese Stücke besassen eine weit grössere Härte als der ausgeschmol-

	Magnus	Schrötter	Malaguti		Walter	Berechnet
Kohlenstoff....	84,61.	84,43.	84,53.	84,78.	84,62.	85,715.
Wasserstoff....	15,30.	13,69.	14,22.	14,37.	14,29.	14,285.
	99,91.	98,12.	98,75.	99,15.	98,91.	100,000.
Verlust	0,09.	1,88.	1,25.	0,85.	1,19.	

Es hat also bei allen diesen Analysen, mit alleiniger Ausnahme der von Magnus, ein bedeutender Verlust stattgefunden; gerade die Analyse von Magnus aber differirt zu bedeutend mit der Berechnung im Wasserstoff, um sie als Bestätigung der Formel nC^2H^2 annehmen zu können.

*) Diese Zahl für den Wasserstoff ist merkwürdigerweise überall falsch citirt Malaguti trägt wahrscheinlich die Schuld davon, denn er citirt sie: 13,15; und da diese falsche Zahl sich sowohl bei Berzelius Lehrbuch 4te Aufl. VIII. p. 417.) als auch bei Gerhardt (Traité de Ch. org. IV. p. 399.) wiederfindet, so ist sie wahrscheinlich von ihm entlehnt.

**) Gerhardt citirt statt dieser Zahl 14,04, was aber bei Malaguti als Resultat der Berechnung angeführt ist.

zene Ozokerit, zerbröckelten beim Schneiden mit dem Messer und liessen sich im Mörser einigermassen zu Pulver zerreiben. Beim Uebergiessen mit Aether widerstanden alle weit hartnäckiger der auflösenden Wirkung desselben, allein nach gehöriger Zerkleinerung und anhaltendem, starken Schütteln mit Aether gaben auch sie ein ähnliches, in feinen Flittern in einer gelben Lösung aufgeschlämmtes unlösliches Produkt, und aus der abfiltrirten Lösung schied sich beim Erkälten eine kleine Menge eines pulverförmigen, dem obenerwähnten ähnlichen Niederschlages aus. Es wurde dabei jedoch immer nur ein kleiner Theil des Ozokerits angegriffen, und so wurde es mir klar, dass die früheren Untersucher das charakteristische Verhalten des ausgeschmolzenen Ozokerits gegen Aether am natürlichen nicht hatten bemerken können.

Von Benzin schien der natürliche Ozokerit bei der gewöhnlichen Temperatur in bedeutend geringerem Grade angegriffen zu werden, als der ausgeschmolzene, aber die Wirkung dieses Lösungsmittels, welche ich leider nur in ganz kleinem Maassstabe untersuchen konnte, gab sich bei genauerer Prüfung dennoch als eine gleiche zu erkennen. Die Oberfläche des natürlichen Ozokerits bedeckte sich nämlich im Benzin mit einer Schicht einer gallertartigen Substanz, welche das unter ihr liegende vor weiterer Einwirkung schützte und welche sich beim Schütteln nicht so fein vertheilte, wie beim ausgeschmolzenen; beim Erwärmen aber löste sich eben so wie bei diesem alles auf, und die Auflösungen beider Substanzen verhielten sich in allen wesentlichen Eigenschaften vollkommen gleich.

Die bedeutend weichere Beschaffenheit des ausgeschmolzenen Ozokerits veranlasste mich, die Wirkung der Wärme auf den natürlichen zu studiren, und ich fand, dass zwar die blosse Schmelzwärme keine wesentliche Veränderung hervorbringt, dass aber durch eine eine Zeit lang fortgesetzte Erhitzung bis zur Temperatur des Kochpunktes der natürliche Ozokerit in eine bei der gewöhnlichen Temperatur schmierige Masse umgewandelt wird, welche sich beim Schütteln mit Aether ganz dem ausgeschmolzenen Ozokerite

ähnlich verhält. Durch den Einfluss der erhöhten Temperatur war also ein Theil des in Aether und Benzin unlöslichen in darin lösliche Substanzen umgewandelt worden, und die Zwischenlagerung dieser löslichen Theilchen zwischen die unlöslichen hatte die leichtere und feinere Zertheilung der letzteren in den erwähnten Lösungsmitteln ermöglicht.

Aus diesem Verhalten glaube ich den Schluss ziehen zu können, dass der ausgeschmolzene Ozokerit von Boryslaw in Galizien aus einem härteren natürlichen Ozokerite durch Ausschmelzen aus der ihn enthaltenden Bergart bei einer beträchtlichen Hitze erhalten worden ist. Um dies vollkommen aufzuklären, beabsichtige ich an den gütigen Geber, Herrn Fabriksbesitzer Doms in Lemberg zu schreiben, und werde die von ihm zu erhaltenden Nachrichten über das dortige Vorkommen des Ozokerits nachträglich mittheilen.

Indem ich nun zu dem Neft-gil übergehe, halte ich es nicht für überflüssig, hier alles das zusammen zu stellen, was ich von Notizen über diese noch sehr wenig bekannte Substanz habe auffinden können. Bei den Nachforschungen darüber wurde meine Aufmerksamkeit noch auf eine andere, in Transkaukasien sich findende, und unter dem Namen Kir bekannte Substanz geleitet, welche mein verehrter College v. Baer für identisch mit Neft-gil gehalten hat; da ich nun durch Mittheilung verschiedener Stücke davon in den Stand gesetzt worden bin, diese Ansicht vom chemischen Standpunkte aus zu prüfen, so will ich auch alles was ich über den Kir aufgefunden habe, gemeinschaftlich mit jenem in chronologischer Reihenfolge mittheilen.

Im Bergjournale von 1827 berichtet Woskoboinikow in einer mineralogischen Beschreibung der Apscheronschen Halbinsel, p. 22 des Octoberheftes, folgendes:

«При урочищахъ Бахчѣ и Шубани, земля и песокъ «около нефтяныхъ колодязей, бываютъ пропитаны загус-«тѣвшею черною нефтью, представляя вязкія массы чер-«наго цвѣта, употребляемыя для топленія, вмѣсто дровъ, «и для обмазки плоскихъ домовыхъ крышъ [5]).»

5) Zu deutsch: «In den Landstellen Bachtsche und Schubani sind

Seite 23 heisst es bei der Beschreibung der zwischen den Dörfern Балахани und Армани-Булахъ befindlichen Quellen schwarzer Naphta: «Въ глубинѣ отъ ½ до 1 аршина, между «колодязями Манжалюги, Іолючи и Іорали, мѣстами встрѣ- «чается земля, проникнутая нефтью и представляющая «массы желтаго и чернаго цвѣтовъ, простирающіяся гори- «зонтально въ видѣ прослойковъ на нѣсколько саженъ въ «длину и ширину, имѣя въ толщину отъ 1 до 3 дюмовъ. «Сія земля рыхла и легко растирается въ тончайшую «пыль; присутствіе нефти обнаруживается въ ней горѣ- «ніемъ; она горитъ съ пламенемъ, оставляя землистыя «части въ раскаленномъ видѣ, и употребляется здѣсь для «варенія пищи и топки жилищъ, вмѣсто угольевъ. Жел- «тая разность сей земли плаваетъ на водѣ и производитъ «довольно сильный пламенный жаръ [6]).»

Diese beiden Stellen, welche sich, wie ich schon jetzt anführen will, auf den Kir beziehen, finden sich nebst manchem anderen aus Woskoboinikow's Abhandlung fast wörtlich bei Eichwald (l. c. p. 222 u. 223) wiedergegeben, aber ohne Angabe der Quelle.

Nun folgen Mittheilungen von Eichwald, welcher zwar seine Reise auf dem Kaspischen Meere schon im Jahre 1825

«Erde und Sand um die Naphtabrunnen herum von schwarzer ver- «dickter Naphta durchdrungen und bilden zähe Massen von schwarzer «Farbe, deren man sich zur Heizung anstatt Holz, und zum Bestrei- «chen der flachen Dächer der Häuser bedient.»

6) Zu deutsch: «In der Tiefe von ½ bis 1 Arschin (1 Arschin = «2⅓ engl. Fuss) findet sich zwischen den Brunnen Manschalügi, Jo- «lütschi und Jorali stellenweise eine von Naphta durchdrungene Erde «in Massen von gelber und schwarzer Farbe, welche sich als dünne, «1 bis 3 Zoll mächtige Lager horizontal mehrere Faden (1 Faden = «7 engl. Fuss) in die Länge und Breite erstrecken. Diese Erde ist «locker und leicht zum feinsten Staube zerreiblich; die Gegenwart «der Naphta darin erkennt man am Brennen; sie brennt mit Flam- «me, lässt dabei die erdigen Theile in glühendem Zustande zurück, «und wird hier zum Kochen der Speisen und zum Heizen der Woh- «nungen anstatt Kohlen gebraucht. Die gelbe Varietät dieser Erde «schwimmt auf dem Wasser und giebt eine hinreichend heisse «Flamme.»

ausführte, dieselbe aber erst in dem 1834 erschienenen «Periplus des Kaspischen Meeres. Stuttgard und Tubingen» beschrieben hat. Dort heisst es pag 155 bei der Beschreibung von Baku: «Man belegt zwar alle Dächer mit «Kir, d. h. mit einer von Naphtha durchzogenen Lehmerde, «die wasserdicht ist: allein oft macht sich der Regen doch «Oeffnungen und dringt selbst durch diesen Naphthamörtel, «wenn er nicht alle Jahre ausgebessert wird, in das Zimmer.»

Pag. 221 heisst es bei der Beschreibung der Umgegend von Baku: «Je weiter man dagegen nordwärts zu den Naph«thaquellen hinauf kommt, desto mehr verschwindet der Kalk«stein, und man sieht eine schwärzliche Thonerde herrschen, «die ganz von der Naphtha durchzogen ist, und die vorzüg«lich aus der Nähe der Naphthaquellen oder aus ihnen selbst «genommen und zum Häuserdecken verführt wird. Man nennt «sie dort Kir.»

Pag. 306 heisst es bei der Beschreibung der Insel Tschelekän: «Eine Werst von diesem Brunnen[7]) befindet sich ein «anderer, tief in den Sand gegrabener, in dem sich die beste «feinste[8]) Naphtha Neft-dachil genannt[9]) ansammelt. Man fin«det hier nämlich oft zwischen dem Sande auch Thonschich«ten von grauer Farbe mächtig anstehen, die ganz von Naph«tha durchdrungen werden; man gräbt diese feste Naphtha «und benutzt sie zur Feuerung. Man bedient sich hier aber «noch eines anderen Handgriffes, um die Naphtha von allen «fremdartigen Beimischungen von Sand und Thon zu reini«gen; man zündet in der Tiefe ein Feuer an; durch die «Wärme verflüchtigt die Naphtha und sammelt sich in der «Höhe, als geläuterte, von den fremden Beimischungen be-

7) Dem Brunnen Khara sitle (schwarzer Brunnen), welcher nach des Verfassers Worten ausserordentlich merkwürdig ist, sehr alt sein soll und schon seit 100 Jahren dieselbe reichliche Menge Naphtha, an 10 Pud täglich, giebt. Voelkner (s. später) schreibt ihn Kaparetsu (Karasetli).

8) Dieses Wort wird neuerdings (*Bull. phys. math. XV. No. 17 p. 270*) vom Verfasser für einen Druckfehler erklärt, und soll «ieste» heissen.

9) Neft ist die russische Bezeichnung für Naphta.

»freite Masse; sie hat dann ein schwarzes, zähes Aussehen »und ist so weich, dass man sie mit dem Messer sehr gut »schneiden kann. Man zieht durch sie einen Docht und macht »so Lichter aus ihr; sie brennt ohne den üblen Geruch der »Naphtha. Sie sammelt sich dort in einer grossen, kesselarti»gen Grube an und wird alsdann beim Erkalten starr; hier»auf sticht man sie mit einer Schaufel aus und verführt sie »besonders nach Buchara.«

Endlich heisst es noch p. 307. »An anderen Stellen ist der »Thon fester, grauer, färbt ab, und ist fast ganz von Naphtha »durchdrungen, wodurch alsdann der Kir entsteht, dessen »sich die Perser zum Dachdecken bedienen.«

Im Januarhefte des Jahres 1838 des Bergjournals befindet sich eine Abhandlung des Lieutenants Voelkner, welche den Titel führt: »Geognostischer Ueberblick des Ostufers des Kaspischen Meeres vom Astrabadschen Meerbusen bis zum Tük-Karaganschen Vorgebirge im Jahre 1836.« Daraus erschien das die Naphta und das Steinsalz betreffende in deutscher Uebersetzung zuerst in der St. Petersburgischen Handelszeitung (1838. No. 36. 41. und 42.) unter dem Titel: »Geognostischer Bericht über die Naptha-[10]) und Salzgewin»nung und den Vertrieb dieser Artikel in dem turkomanni»schen Gebiete, von Astrabat bis zum Vorgebirge Tjukaraga[11]) »an der Ostküste des kaspischen Meeres. (Vom Lieutenant »des Minencorps Völkner, abgestattet[12]) im Jahre 1836)«, ging aus dieser in die Annalen der Erd-, Völker- und Staatenkunde von Berghaus über (1838 VI. p. 79) und aus diesen wieder im Auszuge in das Neue Jahrbuch der Mineralogie etc. von Leonhard und Bronn (1839. p. 458), wo aber statt »geognostischer Bericht« gesagt ist »geographischer«. In dieser Abhandlung findet sich (p. 41 des russischen Originals) eine Notiz, welche ich hier nach der ziemlich guten Uebersetzung in den Annalen von Berghaus

10) So falsch ist dieses Wort in dieser Uebersetzung auch im Texte häufig geschrieben.

11) Völkner schreibt: Тюкъ-Караганъ (Tük-Karagan).

12) Nicht der Bericht wurde im Jahre 1836 abgestattet, sondern die Reise 1836 ausgeführt.

(l. c. p. 85) wiedergebe, mit Hinzufügung einer in allen jenen Uebersetzungen ausgelassenen Stelle über die Grösse der Klumpen des Neft-gil.

«Zwischen den verschiedenen Arten der flüssigen Naphta «findet man auch auf der Insel Tscheleken in grosser Menge «Bergtheer, hier Katran oder Kir genannt. Er wird beim Kal- «fatern der Kirschims und zu Fackeln gebraucht, nachdem «derselbe durch Schmelzen gereinigt worden. Ausserdem trifft «man eine besondere Art klebriger Naphta unter dem Namen «Naphtdachil oder Nephatil [13]) bekannt, und nur dieser Insel «eigen; sie wird, wie es scheint, in dem mineralogischen Sy- «stem eine neue Abart von Pisasphalt bilden, und man kann «sie im vollen Sinne des Wortes Bergwachs nennen. Die «Farbe ist schwarz, im Bruch kaffeebraun, es hat einen «schwachen öligten Glanz, lässt sich leicht mit einem Messer «schneiden, und nimmt eine Politur an, giebt im natürlichen «Zustande einen Naphthageruch von sich und klebt etwas an «die Hände. Die Luft hat keinen Einfluss auf dasselbe. Es «lässt sich, bei derselben Temperatur wie Wachs, schmelzen, «setzt mechanisch vermischte Erdtheile ab, brennt sehr klar «und giebt nicht viel Russ. Gereinigt nimmt dasselbe alle «physische Eigenschaften des schwarzen Wachses an.

«Man findet dasselbe in Klumpen [14]) von Faustgrösse «bis zu einem Faden im Durchmesser, im Sande und im «Lehme, unweit der Naphtaquellen, in den Gegenden von «Karasetli, Jangteffe und an andern Stellen der Insel; auch «auf dem Boden verschiedener verlassener Brunnen, zusam- «men mit dem weissen Naphta, einen unmerklichen Ueber- «gang in dasselbe bildend. Naphdatil [15]) kann mit Vortheil

---

13) Im russischen Originale ist dieses Wort нептахиль geschrieben, wäre also deutsch Neptachil zu schreiben.

14) Im Originale «гнѣздами», also wörtlich «Nestern». Die auf dieses Wort unmittelbar folgende, mit gesperrter Schrift gedruckte, in den Uebersetzungen ausgelassene Stelle heisst im Originale: «отъ кулака до 1 сажени въ поперечникѣ».

15) Im Originale steht, eben so wie oben, statt Naphtdachil: Нефтьдахиль Neft-dachil).

«zur Beleuchtung gebraucht werden und in einiger Hinsicht «den Talg ersetzen.»

Als Anmerkung ist hinzugefügt: «Bei den russischen Fi«schern ist es unter dem Namen Steintalg bekannt [16]).»

Aus einer dieser Uebersetzungen muss Glocker die folgende Notiz entnommen haben, welche sich in seinem «Grundriss der Mineralogie etc., Nürnberg 1839» im Nachtrage p 900 findet: «Das Naphthadil (Nephatil, Steintalg), welches in Klumpen im «Sande und Lehm in der Nähe der Naphthaquellen auf der «Insel Tschelekaen vorkommt, ist dem Ozokerit sehr nahe «verwandt und vielleicht nicht wesentlich von ihm verschie«den.» (Diese Notiz ist dann in andere Werke übergegangen, so z. B. in das Handwörterbuch der Chemie III. p: 827.)

Endlich hat noch Hr. v. Baer im 6ten Capitel seiner Caspischen Studien (*Bull. phys. math. XV. No.* 12 u. 13. 1856 u. 1857) folgende Mittheilungen über diese Substanzen gemacht.

Pag. 187. «Wir besuchten aber die *Naphtha*-Insel, *Tschelek*: «bei den tatarischen Völkern genannt Ein Product aus der «Naphtha, welches die Turkmenen *Neftedegil* nennen, sollte an«gekauft und dessen Anwendung für praktische Zwecke ver«sucht werden. Bis jetzt war der *Neftedegil* nur in die Länder «der Ostküste des Kaspischen Meeres, besonders nach *Buchara* «verführt worden; in Russland hatte er keine Anwendung ge«funden. Neuerdings war aber diese Substanz zum Ueberziehen «von Böten oder andern Gegenständen, welche dem Wasser «ausgesetzt sind, sehr empfohlen. *Keder-Chan* ist jetzt der «einzige Besitzer von Naphtha-Brunnen, aus denen *Neftedegil* «gewonnen wird. Dies gab die Veranlassung, ihn mitzuneh«men. Er behauptet. 100,000 Pud jährlich liefern zu können, «und mehr noch, wenn es verlangt wird Die Stücke, welche «man uns brachte, bestanden theils aus grossen parallelopi«pedischen Blöcken von $^3/_4$ bis 1 Arschin Länge und der hal«ben Breite und Höhe, theils aus kleinern unregelmässigen «Stücken. An der Oberfläche der erstern war eine Kruste von «Sand oder Erde bemerkbar, die von der Art der Zubereitung,

16) Im Originale: Между Русскими рыбопромышленниками онъ извѣстенъ подъ именемъ каменнаго сала.

»wie wir sehen werden, herrührte. Die kleinern waren rein.
»Entfernte man von jenen die Kruste, so war die übrige Masse
»auch völlig gleichmässig in sich, ganz schwarz, brüchig in
»grossen Massen, zwar weniger als Wachs, aber mit derse-
»ben Bruchform. Bei geringer Erwärmung und mässigem
»Drucke gab die Masse nach und wurde, bei fortgesetzter Er-
»wärmung durch die Hand, sehr formbar. Sie schien durch-
»aus die Eigenschaften eines mit geringen Quantitäten von
»Oel oder Fett gemischten Wachses zu haben. Ich konnte
»nicht umhin, sie für identisch mit einer Substanz zu erklä-
»ren, die man bei *Baku* aus der Erde gräbt und dort *Kir*
»nennt. Das wollten Anfangs Einige der Anwesenden nicht
»zugeben. Zuletzt aber war, wie es schien, dieselbe Ueber-
»einstimmung doch allgemein. Der Name *Kir* wird aber in
»den tatarischen Provinzen zweierlei Substanzen oder viel-
»mehr zweierlei Modificationen derselben Substanz gegeben.
»*Kir* nennt man ein künstliches Gemisch von dicker Naphtha
»oder natürlichem *Kir* mit erdigen Theilen, womit man sehr
»allgemein die flachen Dächer deckt, um sie vor Regen zu
»schützen. Die erdige Beimischung vermehrt nicht nur die
»Masse, sondern giebt auch mehr Härte und Widerstands-
»kraft. Der natürliche *Kir* wird in der Provinz *Baku* an ver-
»schiedenen Stellen aus der Erde gegraben. Ich habe *Kir*-
»Gruben ein Paar Werst südlich von *Baku* in einem Thale,
»nicht weit vom Meeres-Ufer, gesehen. Er bildet hier eine
»Schicht von mehreren Fuss Mächtigkeit, bedeckt von einigen
»Fuss Steppenboden, aber so viel ich sehen konnte, von
»keiner Schicht Gestein. Ausser einer Beimischung von Erde,
»die er besonders oben und unten hat, besteht er wesent-
»lich aus einer schwarzen, ziemlich festen, wachsähnlichen
»Substanz. Ich besitze selbst ein in Form eines kleinen Ziegel-
»steines geschnittenes Stück aus der Mitte der Schicht, wel-
»ches von erdiger Beimischung ganz rein ist. Es scheint mir
»diese Masse wesentlich dieselbe, die an Naphthaquellen als
»Residuum der Naphtha zurückbleibt. Ausser den Naphtha-
»Brunnen welche benutzt werden, giebt es nämlich in dieser
»Provinz hunderte, vielleicht tausende von Quellen, die nicht
»benutzt werden. Ganz abgesehen von dem dünnen Naphtha-

»Ueberzuge, welcher auf vielen Salsen und Schlamm- (besser »Thon-) Auswürfen sich zeigt, giebt es andere, welche einen »etwas reichlichern Naphtha-Erguss geben, der aber immer »noch die Ausbeute der Naphtha-Pächter nicht lohnt, weil »die Naphtha entweder mit Thon zugleich ausgeworfen wird »oder nur dann und wann in kleinen Mengen hervortritt oder »sehr dick ist. Es kommt nur auf die Bodenverhältnisse und »auf die Stoffe an, die mit der Naphtha zugleich zu Tage »kommen, ob sie, einer Bodenrinne folgend, in Form eines kleinen Flüsschens, oder vielmehr als Ueberzug eines kleinen »Flüsschens von ausgeworfenem Wasser weiter schwimmt, »oder ob sie um die Ausflussöffnung herum an der Oberfläche »eines flachen Thonkegels erhärtet. In letzterem Falle wird »sie steinhart, so dass man auf einem solchen Hügelchen wie »wie auf einem Gletscher umhergehen kann, ohne dass die »Füsse einen Eindruck hinterliessen, Aber auch die weiter »fliessende Naphtha erhärtet zuletzt in eine feste Masse, oder »richtiger wohl, es bleibt, nach Verflüchtigung der eigentli»chen Naphtha, eine feste Masse zurück, welche ihr beige»mischt war. Ich habe am Abhange eines Berges, der im »Jahre 1852 eine grosse Schlamm-Eruption mit Feuer hatte, »ein kleines Flüsschen gesehen, das wie ein Lawastrom sich »dahinzog und mit dicker, noch nicht ganz erhärteter Naph»tha oder mit werdendem *Kir* angefüllt war. Es scheint mir »also, dass dieser erhärtete Rückstand nichts anders ist, als »die Substanz, welche unter dem Namen *Kir* gegraben wird, »und dass die grossen *Kir*-Gruben, welche man durch eine »Art Schürfen ausbeutet, vorweltliche Naphtha-Ansammlun»gen sind.«

Pag. 190. »Bezweifeln kann ich aber nicht, dass der *Neftedegil* »von *Tschelekän* mit dem *Kir* Baku's identisch ist. Der erstere »hat allerdings mehr Naphtha-Geruch und ist auch weicher, »formbarer, allein dieser Unterschied dürfte wohl daher rüh»ren, dass er mehr Naphtha enthält als der gegrabene *Kir*, we»nigstens als der, den ich kennen gelernt habe. Auch dieser »liess, wie er aus der Erde kam, an den Probestücken noch »einigen Naphthageruch erkennen, verlor diesen aber fast voll»ständig und wurde härter, brüchiger, nachdem er einige Mo-

«nate an der freien Luft gelegen hatte. Eben so wenig möchte «ich bezweifeln, dass er eine Beimischung der unreinen Naph- «tha ist, welche bei der Verflüchtigung derselben zurück- «bleibt.»

Pag. 191. «Wir haben leider das Verfahren beim Reinigen «auch nicht gesehen, weil die Arbeit eingestellt war, man be- «schrieb aber den sehr einfachen Process so: Die dicke schmie- «rige Naphtha, wie sie aus dieser Grube gewonnen wird, bringt «man in besonders dazu in den Lehm gegrabene Gruben, oder «wenn die Reinigung noch vollständiger erreicht werden soll, «in Kessel [17]) — und zündet sie an; die eigentliche Naphtha «verbrennt und der *Kir* oder *Neftedegil* wird durch die Hitze «völlig flüssig, die beigemischten Erdtheile fallen nun zu Bo- «den. Man lässt das Residuum erkalten und kann dann den «unreinen Bodensatz abtrennen, oder man giesst den noch «flüssigen *Neftedegil* von seinem Bodensatze ab, um ihn dann «abküblen zu lassen.»

Pag. 192. «Diese Schichten [18]) sind häufig von dünnen Gängen «von jener Substanz durchzogen, die wir *Kir* genannt haben «Aehnliche Gänge müssen aber, wenn auch seltener, in viel «grösserer Mächtigkeit vorkommen, denn man findet am «Meeres-Strande grosse Blöcke, die vorherrschend aus *Kir* «bestehen, der hier, wegen der fortgehenden Berührung mit «Feuchtigkeit, nicht zu der Härte gelangt, deren er fähig ist, «aber doch nicht im Wasser zerrinnt, da er als eine wachs- «ähnliche Masse dieses nicht aufnimmt.»

In diesen Citaten wird die auf Tschelekän vorkommende Substanz mit sehr verschiedenen Namen bezeichnet. Ueber die Bedeutung des dafür gebrauchten Wortes führt Hr. v. Baer (l. c. p. 191) an: «*Neftedegil* heisst, wie mir Kenner der tata- «rischen Sprache und des turkmenischen Dialectes sagen, «gradezu: naphthalos oder naphthafrei.» Ferner sagt darüber neuerdings Eichwald (*Bull. phys. math. XV. No.* 17 *p* 269):

---

17) «Die oben erwähnten grossen Blöcke von *Neftedegil* waren «ohne Zweifel in Lehmgruben erstarrt, die andern werden aus den «Kesseln gekommen sein.» (Anmerk. des Hrn. v. Baer.)

18) Thonschichten.

»Die Truchmenen auf Tschelekän nennen sie (die feste Naphta) »*Neftdä-ghil*« und als Anmerkung fügt er hinzu: »*Neftdä-ghil* »heisst im truchmenisch-türkischen Dialecte wörtlich in der »Naphtha Koth oder Lehm, während *Neft-deghil* »*es ist »nicht Naphtha*« hiesse, ein Wort, das aber durchaus nicht »als Naphtha-leer oder Naphtha-los zu übersetzen ist, »wie mich Mirza Kazem Beg, der selbst aus Dagesthan »stammt, versicherte. Naphthalehm heisst *Neft-ghil*, ein »Wort, das wahrscheinlich am zweckmässigsten für jene »Masse zu gebrauchen wäre.«

Dies hat mich veranlasst, die Sache nochmals unserem gelehrten Orientalisten Mirsa Kasem Beg vorzulegen, und von ihm bin ich autorisirt, folgendes als seine letzte Meinung mitzutheilen:

»Das arabische Wort dachil bedeutet in zusammengesetz»ten Wörtern ein Gemenge, das türkische Wort degil aber »drückt eine Verneinung aus. Neft-dachil würde also ein »Naphtagemenge bezeichnen, Neft-degil aber eine Sub»stanz, die keine Naphta ist. Das persische Wort gil heisst »wörtlich übersetzt allerdings Koth oder Schmutz, aber in »zusammengesetzten Wörtern kann es auch etwas festes »bedeuten, und Neft-gil kann ganz gut übersetzt werden: »Naphta in Stücken, oder mit anderen Worten: feste »Naphta. Wenn die Substanz in der That in einer nahen »Beziehung zur Naphta steht, so ist Neft-gil die beste und »richtigste Bezeichnung dafür.«

Da nun die in Rede stehende Substanz hinsichtlich ihrer Zusammensetzung die grösste Verwandtschaft mit der Naphta hat, so kann man über die Wahl des Namens für sie nicht länger zweifelhaft sein. Im Deutschen würde man Neft-gil ganz gut durch Naphtastein wiedergeben können, allein da diese Bezeichnung zugleich auf den Kir passen würde, so ist es unstreitig besser, auch im Deutschen den Localnamen beizubehalten.

Das mir von Hrn. Baron v. Tornauw mitgetheilte Stück Neft-gil besass alle in obigen Citaten angeführten Eigenschaften: es war specifisch leichter als Wasser und schmolz bei ungefähr 75° C. Beim Schütteln mit Aether löste sich

davon noch weniger wirklich auf, als vom ausgeschmolzenen Ozokerit, allein gleich diesem zertheilte sich die ganze Masse in ein dünnflüssiges Magma, aus welchem sich die aufgeschlämmte flitterartige Substanz nur langsam und unvollständig absetzte, und welches sich nur sehr langsam filtriren liess, aber ganz denselben Körper als in Aether ungelösten Rückstand zurückliess wie der ausgeschmolzene Ozokerit. Aus diesem Rückstande erhielt ich durch Auskochen mit 95procentigem Alcohol ebenfalls eine hellbräunliche Substanz von kristallinischer Textur, und alles dieses setzt daher die nahe Verwandtschaft der beiden Körper, auf welche ich schon aus ihrem äusseren Ansehen geschlossen hatte, auch in chemischer Hinsicht ausser allen Zweifel. Einen Unterschied zeigen fast nur die ätherischen Auszüge, denn der des Neft-gils ist dunkelbraun von Farbe und setzt beim Erkälten in einem Gemenge von Eis und Wasser nur Spuren des obenerwähnten pulverförmigen Niederschlages ab.

Bei der Destillation des Neft-gil's erhielt ich zwar ein weniger festes Produkt als vom ausgeschmolzenen Ozokerit, allein da die Natur der Produkte der Destillation des Ozokerits im Allgemeinen verschieden ist, je nachdem man langsam oder rasch destillirt, so kann darauf kein Unterschied begründet werden. Bei rascher Destillation in einer Retorte über der Weingeistlampe erhielt ich ziemlich viel auch bei der gewöhnlichen Temperatur festen Produktes, während Hr H. Struve, welcher über das Neft-gil gleichfalls einige Versuche angestellt, und mir auf meine Bitte eine Notiz darüber zur Veröffentlichung hier mitgetheilt hat, bei langsamer Destillation vorzugsweise flüssige Produkte erhielt. Nach H. Struve enthält das Neft-gil ausser organischer Substanz kleine Beimengungen von kohlensaurem Kalke und von Thonerde, welche man durch Schmelzen in mit Salzsäure angesäuertem Wasser grösstentheils entfernen kann. Eine Quantität von 4 Unzen unterwarf er der Destillation in einer Glasretorte, welche im Sandbade lag und fast ganz mit Sand bedeckt war. Die schwarze Masse wurde bei + 75° C. ungefähr flüssig, bei + 120° destillirte ein wenig Naphta

ab, dann aber ging bis ungefähr zum Siedepunkte des Quecksilbers nichts über, und erst als nach dem Entfernen des Thermometers die Temperatur noch höher stieg, ging die Destillation vor sich. Zuerst wurden dabei nur flüssige Oele erhalten, von welchen sich ein kleiner Theil mit dem anderen Oele nicht mischte, sondern als specifisch schwerer zu Boden sank; erst ganz gegen das Ende der Destillation wurden Produkte erhalten, welche in der Vorlage erstarrten, doch war die Menge derselben im Verhältnisse zu der des flüssigen Oeles sehr unbedeutend. Von letzterem blieben die zuerst übergegangenen Portionen noch bei — 3° C. flüssig, während die später übergegangenen bei dieser Temperatur gänzlich erstarrten.

Aus den Destillationsprodukten des Neft-gil's erhielt ich durch Behandeln mit Aether und Auflösen des darin ungelöst gebliebenen in kochendem 95procentigem Alkohol ein Präparat, welches von dem aus dem ausgeschmolzenen Ozokerit auf gleiche Weise erhaltenen nicht zu unterscheiden war, und dieser Umstand liefert einen neuen Beweis für die nahe Verwandtschaft jener beiden Körper.

Gegen Benzin verhält sich das Neft-gil dem ausgeschmolzenen Ozokerit ganz analog, und wenn auch bei übrigens gleichen Verhältnissen kleine Unterschiede in der Consistenz der Auflösung und in der Masse der gallertartigen Ausscheidung sich zeigen, so berechtigt doch auch dieses Verhalten mich zu dem schliesslichen Ausspruche, dass Neft-gil nicht wesentlich verschieden vom Ozokerite ist, und seiner Hauptmasse nach aus der den Ozokerit charakterisirenden Substanz besteht, welche sich durch ihr eigenthümliches Verhalten gegen Aether und durch ihr gallertartiges Ausscheiden aus der Lösung in Benzin auszeichnet. Als ich nach Beendigung der hier dargelegten Untersuchungen noch nach anderen Nachrichten über Neft-gil, als den im Periplus und den Caspischen Studien enthaltenen forschte, war ich freudig erstaunt, meine Ansicht schon von Glocker in der obenangeführten Stelle ausgesprochen zu finden; für diese wohl nur aus Völkners Beschreibung gefolgerte Ansicht ist also nun der Beweis geliefert.

Anders verhält es sich aber mit dem Kir, einer schwarzbraunen, harzartigen, zähen Substanz, welche sich von meinem Stücke Neft-gil schon durch ihr Untersinken in Wasser unterschied; die Untersuchung mehrerer Stücke dieser Substanz, sämmtlich von verschiedenen Fundorten auf der Apscheronschen Halbinsel, und unter ihnen auch der obenerwähnte kleine Ziegelstein, welche mir von meinen Collegen Abich und v. Baer zur Disposition gestellt waren, hat auf das Entschiedenste dargethan, dass dieser Kir mit Neft-gil nicht identisch ist, indem ihm die den Ozokerit charakterisirende Substanz gänzlich fehlt. Uebergiesst man nämlich diesen Kir mit Aether, so färbt sich dieser durch Auflösung einer harzigen Substanz in sehr kurzer Zeit tief braun, und durch Schütteln damit wird die Auflösung sehr bald vollendet, wobei von allen ohne Ausnahme eine sehr grosse Menge eines hauptsächlich aus Sand mit mehr oder weniger Thon bestehenden Rückstandes ungelöst blieb. Diesen sammelte ich auf einem Filter, wusch ihn mit Aether aus, und kochte ihn nun mit 95procentigem Alcohol aus; dadurch wurde zwar eine gelblichgefärbte Lösung erhalten, allein aus ihr schied sich beim Erkalten nichts aus, und beim Verdampfen des Alcohols liess sie nur eine kleine Menge einer schmierigen Substanz zurück. Die ätherische Lösung setzte beim Erkälten keine Spur eines pulverförmigen Niederschlags ab und liess beim Verdampfen des Aethers eine harzartige, klebrige Masse zurück, welche sich in kaltem Benzin leicht ohne gallertartigen Rückstand löste. Beim Auskochen des Kirs unmittelbar mit 95procentigem Alcohol wurde eine gelbe Lösung erhalten, welche zwar beim Erkalten sich trübte und allmälig an die Wand des Gefässes eine kleine Menge einer harzartigen Substanz in Form kleiner Tröpfchen absetzte, allein keine Spur von der aus Neft-gil durch Alcohol ausziehbaren Substanz enthielt.

Ob sich der Kir von Tschelekän, dessen Völkner als verschieden vom Neft-gil erwähnt, eben so verhält, vermag ich nicht zu sagen, da ich von dort keinen gesehen habe; der von der Apscheron'schen Halbinsel ist aber jedenfalls das, wofür ihn v. Baer und ich glaube auch Eichwald hal-

ten, nämlich eingetrocknete dicke, schwarze, mit Sand, Lehm und anderen Unreinigkeiten vermengte Naphta.

Mit dem Namen Katran, welchen Völkner als gleichbedeutend mit Kir anführt, wird, den Mittheilungen des Hrn. Oberst Baron E. B. v. Tiesenhausen zufolge, die schlechteste, nur zur Feuerung anwendbare Sorte des Kir bezeichnet. Ein Stück Katran aus der Umgegend von Baku, welches mir von ihm zur Untersuchung überlassen wurde, verhielt sich in der That dem Kir ganz gleich, nur waren die erdigen und harzigen Theile nicht gleichmässig gemengt, und die ersteren walteten noch viel mehr vor als im Kir.

Nun bleibt mir nur noch übrig, ganz kurz die Frage über die nächste Entstehung des Neft-gil's zu berühren. Den oben mitgetheilten Nachrichten v. Baer's und Eichwald's zufolge scheint man annehmen zu müssen, dass dasselbe ursprünglich in der Naphta von Tschelekän aufgelöst enthalten sei, und aus ihr entweder durch künstliche Entfernung des Auflösungsmittels erhalten werde, oder auch ohne Zuthun von Menschenhand durch freiwillige Verdampfung desselben entstehe, wodurch die Möglichkeit seines Vorkommens in Nestern, wie es Völkner angiebt, oder in Lagern u. s. w. gegeben wäre. Leider konnte ich nirgends hier Naphta von Tschelekän auftreiben, wenn diese aber wirklich Neft-gil aufgelöst enthielte, so scheint es mir nicht unwahrscheinlich, dasselbe von einem unterirdischen Ozokeritlager abzuleiten, durch welches die Naphta ihren Weg nähme, nur müsste die Auflösung des Ozokerits einigermaassen durch Wärme unterstützt sein und durch weisse Naphta bewirkt werden, denn die Bestandtheile der schwarzen, dicken Naphta, aus welcher der Kir entsteht, finden sich im Neft-gil entweder gar nicht oder doch nur in ungemein kleiner Menge vor. Diese meine Muthmassung über die nächste Entstehung des Neft-gils hat nun unerwartet eine Stütze gefunden in der Auffindung eines kleinen Gerölles auf Tschelekän, welches alle Eigenschaften des natürlichen Ozokerits besitzt. Hr v. Tiesenhausen, welcher gleichzeitig mit Hrn. v. Baer Tschelekän besuchte, war nämlich so freundlich mir einige Gerölle zu zeigen, welche er an der Küste jener Insel einige Faden vom Ufer aufgelesen

und mitgebracht hat, und unter diesen befand sich ein linsenförmiges Stück wirklicher Ozokerit von ungefähr einem Zoll im Durchmesser und $^1/_4$ Zoll Dicke. Diesen interessanten Fund war Hr. v. Tiesenhausen so gütig mir zu überlassen, und ich habe durch Untersuchung eines kleinen Theiles davon seine Identität mit Ozokerit ausser allen Zweifel gesetzt, den Rest aber dem Mineraliencabinette unserer Akademie übergeben.

Dass das Vorkommen von Ozokerit nicht blos auf Tscheleken beschränkt ist, sondern auch auf der Westküste des Caspischen Meeres statthaben muss, dafür kann ich einen Beleg anführen. Hr. v. Baer hat nämlich aus Baku ein Stück einer hauptsächlich aus sehr dichtem und specifisch schwerem, blaugrauem Thone bestehenden Substanz mitgebracht, welches ihm von dem dortigen Commandanten Oberst Hoven als ein in Folge von Nachforschungen nach Kir aufgefundenes Produkt der dortigen Gegend mitgetheilt worden ist. Dieses Produkt besteht aus horizontalen, von einigen vertikalen durchsetzten und nach allen Richtungen mannigfach zerspaltenen Schichten, und zerfällt beim Zerbrechen oder durch leichtes Schlagen mit dem Hammer in eine Menge kleiner, unregelmässiger flacher Stückchen; auf allen diesen findet sich ein sehr dünner, bräunlicher Ueberzug vor, welcher an einzelnen Stellen dicker ist, und sich dort bei der Betrachtung mit der Loupe deutlich als sehr kleine, unregelmässige, von einer braunen, harzartigen Substanz gebildete Flecken erkennen lässt. Durch die Behandlung dieses Produktes mit Auflösungsmitteln habe ich mich nun auf das vollkommenste überzeugt, dass jener Ueberzug von Ozokerit herrührt. Durch Auskochen mit Benzin erhielt ich eine gelbliche Lösung, welche nach dem Abdestilliren des grössten Theiles des Benzins beim Erkalten zu einer gallertartigen Masse erstarrte; diese auf ein Filter gebracht und mit Benzin ausgewaschen verhielt sich gegen Alcohol und Aether vollkommen so wie die den Ozokerit charakterisirende Substanz. Die Menge des in jenem Produkte enthaltenen Ozokerits ist aber überaus gering, und ich glaube dass sie nur als Rückstand einer verdünnten Auflösung desselben in weisser Naphta

betrachtet werden kann, von welcher der Thon einstmals durchdrungen gewesen ist. Leider ist der Fundort des Produktes Hrn. v. Baer nicht bekannt, ich werde ihn aber zu erfahren suchen.

Ozokerit kommt auch in der Kabarda vor, von wo mir College Abich ein Stückchen mitgetheilt hat, welches zwar etwas weicher ist als der moldauische, aber sonst ihm in jeder Hinsicht gleicht.

Es ist nun höchst wünschenswerth, dass dem Vorkommen des Ozokerits auf Tschelekän sowohl, als auch in der Gegend von Baku, weiter nachgeforscht werde, und da man jetzt zu beabsichtigen scheint, das Neft-gil technisch auszubeuten, so können wir hoffentlich bald näheren Aufklärungen über alle dasselbe betreffenden Fragen entgegensehen. Mich wird man durch gütige Mittheilung aller auf diesen Gegenstand bezüglichen Notizen und Materialien zu grossem Danke verpflichten.

(Aus dem *Bull. phys.-mathém. T XVI.* No. 16. 17.)

$\frac{4}{16}$ December 1857.

Ueber die Erscheinung brennenden Gases im Krater des Vesuv im Juli 1857 und die periodischen Veränderungen, welche derselbe erleidet; von H. ABICH.

Kurze Zeit nach meiner Ankunft am 6. Juli in Neapel bestieg ich den Vesuv und beobachtete daselbst folgende Erscheinungen. Der Vulkan befand sich in dem Zustande einer Thätigkeit, die sich weniger durch Intensität der Eruptionsphänomene als vielmehr durch die anhaltende Dauer des ruhigen Abfliessens eines Lavastromes auszeichnete, der schon seit 6 Wochen am östlichen Abhange des Vesuvkegels in der Richtung nach Ottajano durch verborgene Canäle von der Höhe des Kraters sich herabzusenken fortgefahren hatte. Die Mündungen dieser Canäle befanden sich ausserhalb des Kraters in mässiger Tiefe unter dem Rande des letzteren. Aus ihnen trat der Glutstrom in zähem Flusse, wie gewöhnlich tief in rinnenförmige Vertiefungen der verschlackten Lava eingesenkt, hervor. Ein bedeutender, im Mittelpunkte des grossen Kraterplateaus befindlicher Eruptionskegel *d*. [1]) schien der Lage des Haupteruptionscanals zu entsprechen, der die Lava aus der Tiefe des vulkanischen Heerdes emporführte. Zwischen diesem Kegel in *d*. und dem östlichen Rande des Kraters, unter welchem die Lava abfloss, erhob sich ein zweiter kleinerer Eruptionskegel inmitten eines mit jenem Rande bereits in's Niveau getretenen, die Kratervertiefung in *b*. (*l. c.*) somit schon vollständig ausfüllenden Lavafeldes.

1) Der Vesuv. Eine Monographie von Roth. Berlin 1857. Tab. VI.

Beide Eruptionskegel in *d.* und *b.* bildeten die schlottartigen Abzugscanäle für die mit Heftigkeit und in starker Fülle der flüssigen Lava unmittelbar entströmenden schweren salinischen Dämpfe. Beide Mündungen unterhielten eine gleichzeitige, aber durchaus keinen Zusammenhang oder ein gegenseitiges Abhängigkeitsverhältniss unter sich verrathende Thätigkeit.

Das Lavafeld, welches den südwestlich gelegenen Einsenkungskrater *a.* (*l. c.*) einnahm, befand sich am Tage meines ersten Besuches noch 10 bis 12 Fuss unter dem Rande des letzteren. Das allseitige Empordrängen der geschmolzenen Massen aus der Tiefe des Vulkan's verrieth sich durch das langsame Hervorquellen zähflüssiger Lava aus kaum bemerkbaren Spalten, besonders unterhalb jenes Randes. Durch dergleichen flach blasenförmige Lavaausbreitungen wurden die noch vorhandenen tieferen Stellen des im hohen Grade unregelmässigen und rauhen Lavafeldes allmälich ausgefüllt.

In Intervallen von unbestimmter Zeitdauer wurde die ruhige aber sehr copiöse Dampfentwickelung in dem grösseren der beiden Eruptionskegel durch explosionsartige Erscheinungen unterbrochen, die mit Eintritt der Dunkelheit aus Gründen ein erhöhetes Interesse gewannen, auf welche ich sogleich eingehe.

Die ohne Anzeichen eines mitwirkenden hohen Druckes aus den hohofenartigen Kegeln Statt findende dichte Dampfentwickelung erschien wie durch Aspiration des Schlundes momentan geschwächt. In demselben Augenblicke machte sich eine deutliche Rückwirkung in aufsteigender Richtung durch das Ausströmen eines schwach leuchtenden gasförmigen Stoffs bemerklich, der etwa wie der Schein an der Mündung sich öffnender Ventile von Hochdruck-Maschinen, aber ohne knallendes oder besonders starkes Geräusch etwa 30 bis 50 Fuss über der Kegelöffnung sich in die Atmosphäre verlor. Momentan erfolgte nun erst ein heftiges Emporschleudern halbflüssiger Lava. Ihre Zerrissenheit in langgedehnten und flachen Fetzen, so wie die garbenförmige Zerstreuung derselben, entsprachen sehr deutlich dem Hergange des Zerplatzens einer mächtigen Blase der liquiden Masse, welches

unmittelbar unter der Kegelmündung, im Augenblicke des Austritts des angedeuteten Gases Statt gefunden haben musste. Nach diesen Explosionen trat die tensionsfreie Entwickelung der dichten salinischen Dämpfe aus der schmelzenden Lava des Eruptionskegels wieder in ihren normalen Zustand ruhigen Sichfortwälzens zurück.

Das so eben angedeutete Phänomen wiederholte sich in Intervallen von 8 bis 10 Minuten und noch länger unter gleichen Umständen, allein in seiner Intensität etwas verschieden.

Nachdem ich einige Stunden hindurch aufmerksam und unter mehrfachem Wechsel meines Standpunktes die Erscheinung beobachtet hatte, stand bei mir die Ueberzeugung fest, dass das von Zeit zu Zeit tief aus der Lava sich hervorarbeitende und emporschleudernde Wirkung auf dieselbe ausübende Gas ein brennbares sei.

Diese Versicherung sollte eigentlich Alles mit in sich schliessen, was sich vergleichungsweise über Wesen und Färbung der Flamme noch sagen liesse, die hier unzweideutig vor die Erscheinung trat, da für Andere die Vermuthung nahe liegt, dass bei einem Phänomen, welches sicherer experimentirender Untersuchung sich wohl für immer entziehen wird, der Schein der Sache vielleicht für das Wesen derselben genommen sein könnte.

Durch diese Bemerkung vor Missverständniss mich verwahrend, füge ich nur noch hinzu, dass der blasse Lichtschimmer der momentan aus der oberen Kegelöffnung aufsteigenden Gasgarbe am Meisten an das Brennen des reinen oder schwach gekohlten Wasserstoffgases oder auch des Kohlenoxydgases erinnerte.

Am folgenden Tage nach dieser Wahrnehmung besprach ich dieselbe bei Gelegenheit einer Sitzung der Königlichen Akademie der Wissenschaften mit den Professoren Scachi und Palmieri, welche mir versicherten, weder bei einer früheren, noch während der jetzigen Thätigkeit des Vesuvkraters Lichterscheinungen durch brennende Gase veranlasst wahrgenommen zu haben. Indessen erhielt die neue Thatsache bald Bestätigung, denn schon 8 Tage später berichtete Hr. Palmieri in einem Rapporte an die Akademie über den

Zustand des Vesuvkraters in der Mitte Juli von einem brennenden Gase, welches bei den Explosionserscheinungen des centralen Eruptionskegels ganz kürzlich auch von ihm wahrgenommen sei. In demselben Rapporte, den das *Giornale di Napoli* abdruckte, hebt Hr. Palmieri auch das Erscheinen sublimirten Schwefels längs einiger Spaltenränder der glühenden Lava auf dem Kraterplateau als einen Beweis hervor, dass der Vulkan in eine Phase der Schwefelbildung übergegangen sei.

Bald darauf, als nunmehr auch auf den nach Neapel zugewendeten Abhängen des Vesuvkegels die ersten glühenden Lavaströme wieder sichtbar geworden waren, besuchte ich den Gipfel des Berges am 27. Juli auf's Neue. Grosse und durchgreifende Veränderungen waren indessen daselbst vor sich gegangen. Die Lavafelder der Kratereinsenkungen von *d.* und *a. Tab. VI.* (*l. c.*) hatten jetzt das Niveau des alten Kraterplateau von 1856 völlig erreicht. Dass Lavaüberströmungen sich hier mit hebenden Wirkungen verbunden hatten, war durch Erscheinungen bewiesen, völlig gleichwerthig mit denjenigen, die *Tab. V. Fig.* 2 u. 3 meiner *Vues illustratives* von mir dargestellt worden sind, und sich auf Veränderungen beziehen, die auf dem Kraterplateau von 1834 durch partielle Hebung des Bodens hervorgebracht wurden [2]).

Die Lava hatte den ganzen nordwestlichen Raum des alten Kraterplateau überströmt und die Einsenkung *c.* [3]) von 1854 dicht unter der Punta del Palo *e.* ausgefüllt. Zwei getrennte, wie gewöhnlich tief in die starre Lava eingefurchte schmale Ströme senkten sich im zähen Flusse zum Atrio di Cavallo *d. Tab. VII.* (*l. c.*) und in der Richtung zum Croce del Salvatore hinab. Auch der centrale Eruptionskegel *d.* war eben so entschieden mit gehoben worden, als sein Volum durch stärkere Umschüttung sich bedeutend vermehrt

2) Vues illustratives de quelques phénomènes géologiques prises sur le Vésuve et l'Etna pendant les années 1833 et 1834. Paris 1836.

3) Der Vesuv. Eine Monographie von Roth. Tab. VI.

hatte; bei weitem weniger war dies bei dem zweiten, kleineren Eruptionskegel in *b.* (*l. c.*) wahrzunehmen.

Ein besonderes Interesse gewährte mir diesmal die nähere Untersuchung von der Intensität und dem Umfange der zersetzenden Einwirkung, welche die nun schon seit Monaten wieder fast ununterbrochen in so reichem Maasse empordringenden saueren Dämpfe auf die gesammte südliche Hälfte des Kraterplateaus, insbesondere aber auf die Trümmer- und Schlackenumwallung aus der Eruptionsperiode von 1855 nachgrade ausgeübt hatte; welche das heutige Eruptionscentrum umgeben. Unter der obersten, von saueren schwefelsaueren Efflorescenzen mannigfaltiger Art durchzogenen Schutt- und Lapillibedeckung war die ursprüngliche Natur der verschlackten Laven und deren Trümmer zum grösseren Theile völlig verschwunden. Die Höhlungen, Poren und Klüfte dieser gebleichten und zernagten Massen bekleideten Gypsnadeln und zierliche Krystalle von octoëdrischem Schwefel. Oft waren diese Räume vollständig von schneeweissem, seidenglänzendem Fasergyps ausgefüllt, der das Bindemittel lieferte, wodurch im Inneren der aufgeschütteten Kraterwälle ganze Partieen jener Trümmer zu einer zwar mürben, aber massigen Breccie verkittet erschienen, welche Prachtstücke von Fasergypsstufen mit feinen Schwefelkrystallen lieferte

Bei näherer Prüfung des colossalen Umfanges, den epigenisirende Einwirkung der anhaltenden Eruptionsphaenomene bereits auf den oberen sichtbaren Theil des kegelförmigen Recipienten ausgeübt hatte, schien mir besonders eine Betrachtung weiteren Verfolges werth. Die Erfahrung lehrt, dass alle diese metamorphosirten Massen im Innern des Eruptionskegels am Vesuv durch Zurücksinken, theilweis wenigstens gewiss, dem vulkanischen Heerde wieder zugeführt werden. Sind dergleichen metamorphosirte Contaktgesteine, welche einen Theil ihrer Elemente durch das Vehikel der zernagenden Dämpfe verloren haben, somit bestimmt, den geschmolzenen Massen der Tiefe auf das Neue assimilirt zu werden, so lässt sich in der That kaum einsehen, wie dies

ohne verändernde Rückwirkung auf die chemische Zusammensetzung der neuen Lava geschehen könne [4]).

Der unverkennbar zugenommenen stärkeren eruptiven Spannung des Vulkans entsprechend, war nun auch die Thä-

4) Schon im Jahre 1841 habe ich in meiner Schrift: «Ueber die Natur und den Zusammenhang der vulkanischen Bildungen in Unter- und Mittel-Italien — Braunschweig bei Vieweg» — pag. 126 nachgewiesen, dass die Lava von 1834 in 100 Theilen 91,73 Theile enthält, die sich vollständig in Salzsäure auflösen, und dass die ungelöst gebliebenen 8,27 Theile eine dem Bilde des Kalk-Augits entsprechende Bisilicatzusammensetzung besitzen. Reinhardt fand im Jahre 1845 (Journ. f. pr. Chem. Bd. 34 p. 441) dass von der Masse einer schwarzen, vom Vesuv ausgeworfenen Bombe 90,72% in Salzsäure löslich waren. Dagegen fand Dufrénoy (*Mém. pour servir a un déscript géol. de la France, Tom. IV pag. 368*) in dunkelgrüner poröser Lava des Vesuv mit kleinen grünen Augiten vom Jahre 1834 78,20% in Säure löslicher Bestandtheile; in der Lava von Granatello am Fusse des Vesuvs dagegen nur 50%. Mit der beinahe vollständigen Auflöslichkeit gewisser Vesuvlaven in Säuren steht ihr geringer Kieselerdegehalt von 47 bis 49% und der bedeutende Alkaligehalt von 11 bis 12% mit 8,5% Natron in auffallender Beziehung. In dem Capitel über die Vesuvlaven habe ich in der citirten Abhandlung hinsichtlich des Natron zuerst die Vermuthung ausgedrückt, dass dieses Alkali zum Theil wohl durch den vulkanischen Process, und zwar durch Zerlegung des Chlornatrium in die Lava geführt werden könne, dessen Anwesenheit sich in den Sublimationen in so bedeutender Menge verräth. Das Ueberwiegen der freien Chlorwasserstoffsäure in den Dämpfen der Vesuvlaven träte hier somit, in Folge der Zerlegung des Chlornatrium durch die Kieselsäure des ursprünglichen geschmolzenen Grundgesteins, als ein Corollarphänomen ganz natürlich in den Kreis jener Vorstellung.

Eine Unterstützung könnte diese Ansicht in dem Wesen der trockenen Fumarolen finden, auf welche Hr. Charles Deville in seinen vortrefflichen analytischen Arbeiten über den Chemismus der thätigen Vulkane in Italien, insbesondere aber der Gase zuerst aufmerksam gemacht hat, die der Vesuvkrater in den verschiedenen Phasen seiner eruptiven Thätigkeit in gesetzmässiger Aufeinanderfolge entwickelt. (*Mémoire sur la nature et la distribution des fumérolles dans l'éruption du Vésuve 1855.*)

In dem genannten Mémoire p. 7 zeigt Hr. Deville, dass die Lava des Vesuv von 1855 in einem und demselben Strome sehr verschiedene Zusammensetzung haben kann, und dass 1,4 bis 2,2% phosphorsaurer Kalk in ihre Mischung eingehen.

tigkeit der beiden schlottartigen Eruptionskegel eine entschieden lebhaftere und geräuschvollere. Die vorhin beschriebenen explosionsartigen Erscheinungen, auch diesmal nur auf den grösseren centralen Kegel in *d* beschränkt, wiederholten sich in immer kürzeren Intervallen, im übrigen jedoch in völlig gleicher Weise.

Der aufmerksamen Beobachtung ihres Verlaufes eine volle Nacht widmend, konnte ich nicht müde werden, den Eintritt der bisweilen in auffallender Nähe aneinandergerückten Explosionen mit stets erneuerter Spannung zu erwarten und die jedesmal kaum einige Secunden dauernde Erscheinung des blassen zuckenden Schimmers vollständig und klar in mir aufzunehmen. Indem ich den Standpunkt meiner Beobachtung im ganzen Umkreise des Centralkegels wechselte und denselben auch auf die grösseste Höhe s. *Tab. VI.* (*l. c.*) u. *Tab III*[5]) des Hauptkraterrandes verlegte, hatte ich den Vortheil, von oben in die Kegelöffnung hineinsehen zu können und unterschied die besprochene Lichterscheinung inmitten der dichten sich zertheilenden Dampfwolken fast noch deutlicher und bestimmter, als von dem Standpunkte auf dem Kraterplateau.

Der Lichtschimmer, der den Explosionen voranging, hatte dieselbe blasse Färbung wie früher und verrieth durch keinerlei Farbenzutritt irgend einer Art weder die Anwesenheit von brennendem Schwefel, noch die Mitwirkung Flammen färbender metallischer Elemente. Diesen Wahrnehmungen entsprechend, bestanden die weissen und festen Sublimationen, welche in Menge und sehr häufig das Innere der Spalten der flachen und glühenden Lavadecke bekleideten, unter welcher auf dem Kraterplateau die angedeuteten Lavaströme abflossen, fast nur aus Kochsalz ohne Beimengung von metallischen Salzen. Der von Palmieri bemerkte Schwefel, der sich an manchen Spalten aber sonderbarer Weise immer nur am Rande der auf dem Kraterplateau ausgebreiteten Lavamassen zeigte, hatte seinen Ursprung entschieden nicht aus diesen, sondern aus den Schwefelausscheidungen genommen,

5) und *f.* die Eruption des Vesuvs in ihren Phänomenen von 1855 von J. F. Schmidt Tab. III.

welche dem Zuvorerwähnten gemäss in den durch Epigenie veränderten älteren Kratermassen erst allmälich entstanden waren. Im längeren Contakt mit dem flüssigen Gestein war dieser Schwefel so eben erst einer neuen Sublimation unterlegen.

Noch vor meiner Abreise aus Neapel hatte ich Gelegenheit, mit einem eben so aufmerksamen als genauen Beobachter, welchen der Vesuv in neuerer Zeit in der Person des Hrn. Guiscardi in Neapel gewonnen hat, über die im Vorhergehenden berührten Wahrnehmungen umständlich zu reden und ihn zur Theilnahme an dem ferneren prüfenden Verfolg derselben zu veranlassen. Noch im September und October hat Hr. Guiscardi über das fortgedauerte Phänomen des brennenden Gases mehrfach an die Deutsche Geologische Gesellschaft nach Berlin berichtet, und wird in derartigen Mittheilungen den Zustand des Vesuvkraters überhaupt in dem Journale der genannten Gesellschaft auch ferner periodisch besprechen.

—

Ueber die Zunahme, welche das Volum des Vesuvkegels seit 19 Jahren erfahren hat.

Seitdem ich im Jahre 1834 den Gipfel des Vesuvkraters cartographisch aufgenommen habe, und derselbe im Herbste des Jahres 1838 zum letzten Male der Gegenstand meiner Beobachtungen gewesen war, hat der Gipfel des Berges bedeutende Veränderungen erlitten, die einen wesentlichen Einfluss auf seine Höhe ausgeübt und die Physiognomie desselben in sehr frappanter Weise umgestaltet haben. Ein Vergleich der hypsometrischen Messungen seit jener Zeit bis zur Gegenwart zeigt die bedeutende Höhenzunahme des Berges, aber directer wird die Art und der Umfang der Statt gehabten Veränderung mit Hülfe unter sich comparabler Bilder erkannt, wie sie in dem beistehenden Holzschnitte auf folgende Art erhalten worden sind.

Vor meiner Abreise aus Neapel im Jahre 1838 hatte ich die Contour des Vesuv mit allen seinen Theilen von dem Balkon meiner Wohnung in Sta Lucia auf Grundlage scharfer Winkel-

messungen vermittelst des Sextanten in horizontaler und vertikaler Richtung aufgenommen. Eine Photographie, welche den Vesuv im Juli 1857 von einem Höhenpunkte des Largo di Castello in scharfer Weise fixirt, projicirt die Contouren der Somma- und Vesuvgruppe nahe übereinstimmend wie von Sta Lucia. Diese Contouren sind es, welche dem Holzschnitt zu Grunde liegen. Die Umrisse des Bildes welches ich im Jahre 1838 durch Auftragung genau gemessener Winkel erhielt, sind mit den durch Photographie hervorgebrachten bis auf den Vesuvgipfel völlig congruent, der hier nur eine niedrigere Lage erhält. Der liniirte Raum zwischen den beiden Gipfellinien von 1838 und 1857 giebt somit einen deutlichen Ausdruck von der relativen Zunahme des Volums des Vesuvkegels innerhalb 19 Jahren.

Bevor eine nähere Angabe der verschiedenen Höhenmessungen der Hauptpunkte der beiden Gipfel den wahren Werth dieser Zunahme zu bestimmen versucht, wird ein kurzer Rückblick auf die Hauptereignisse nicht unzweckmässig sein, unter deren Einflusse jene Veränderungen in dem angedeuteten Zeitraume vor sich gegangen sind.

In der ganzen Zeit von 19 Jahren hat die Verbindung zwischen dem vulkanischen Heerde und der Atmosphäre, welche der Krater des Vesuv vermittelt, nur sehr geringe Unterbrechung erlitten.

Im Anfange des Jahres 1839 trat die Eruption ein, für deren Herannahen die Erscheinungen sprachen, von denen ich noch im Herbste 1838 Zeuge war. Seit der heftigen Eruption des Jahres 1822 war keine stärkere und merkwürdigere dagewesen. Das ganze Land zwischen Bosco und Castellamare wurde am 3. Januar 1839 in wenigen Stunden mit einer $^1/_2$ bis 1 Palm hohen Lapillschicht bedeckt, welche überall die Pflanzendecke zerstörte; der Ausfluss der Lava erfolgte zu derselben Zeit. Die Eruption erlosch am 5. Januar und endete mit dem Einsturz des Kraters. In dem ganzen Zeitraume von 1840 bis 1850 fanden unausgesetzte periodische, mehr oder minder starke Reactionen Statt, unter deren constantem Einflusse der Boden des Kraters allmählig in die Höhe stieg und die absolute Erhebung des neuen

Kraterplateau sich bedeutend gegen früher steigerte. Ein neuer Eruptionskegel bildete sich auf dem letzteren und überragte im Jahre 1847 die Punta del Palo, den höchsten unversehrt gebliebenen Punkt des alten Kraterrandes, bereits um 37 Meter. Das ganze Spiel der Erscheinungen von kleinen Reihenvulkanen auf Spalten, welches die Tafeln I und IV meiner *Vues illustratives* von 1834 zeigen, fand am Fusse dieses Eruptionskegels seine Wiederholung.

Am 23. Januar 1850 stürzte in Folge heftiger Explosionen im Krater der Gipfel des inneren Kegels ein. Die Fortdauer kleiner Eruptionen führte nun zu der zweiten grossen Ausbruchs-Catastrophe, seit 1838, welche vom 4. Februar bis zum 10. Februar 1850 dauerte. Ein neuer Eruptionskrater erhob sich mit einer hohen Spitze an der Südwestseite des Kraters; dagegen stürzte nordöstlich von der Punta del Palo ein Theil der Aussenwand des Vesuvkegels in sich zusammen; ein weiter Riss bildete sich, durch welchen gewaltige Lavaströme ihren Abfluss nahmen, die im Ganzen gegen 9000 Meter zurücklegten.

In Folge dieses Ausbruchs erhielt der obere Theil des Vesuv eine ganz neue Gestaltung. Im Allgemeinen hatte er an Höhe zugenommen, denn die als Punta di Pompeji im Holzschnitt bezeichnete Spitze, die eine einzige continuirliche Masse mit dem Vesuvkegel bildete, übertraf nach einer geodätischen Messung des Prof. Amiata die Punta di Palo um 50 Meter.

Nach dem grossen Ausbruche von 1850 fanden binnen 5 Jahren keine Explosionen und keine Lavaergüsse nach Aussen Statt, dagegen hörten die bald stärkeren, bald schwächeren Exhalationen von Gasen nicht auf.

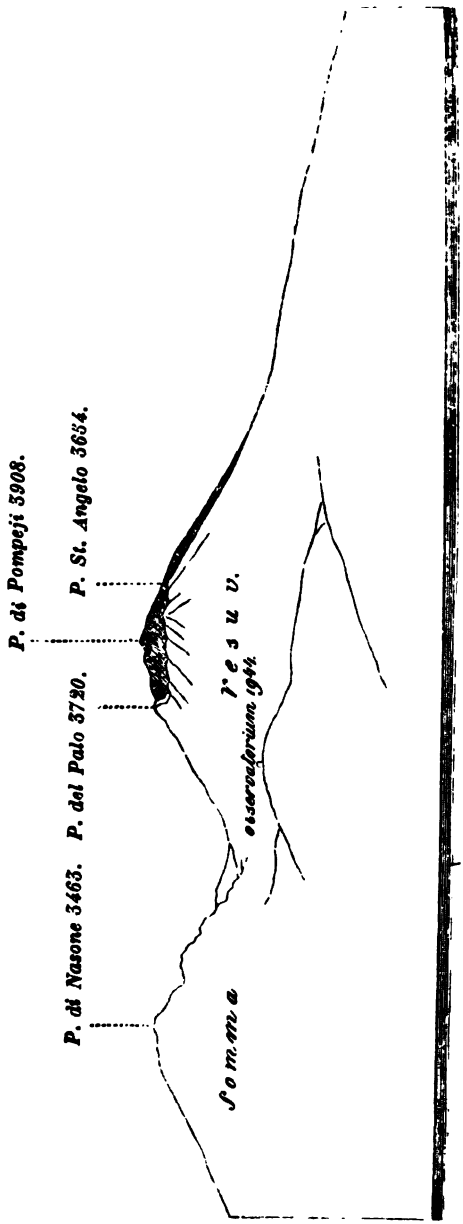
Im Jahre 1853 fand eine kleine Erniedrigung der Punta di Pompeji in Folge starker Erschütterung des Kegels Statt. Im December 1854 erfolgte die Bildung eines neuen Schlundes auf dem Kraterplateau und am 1. Mai 1855 begann ein Ausbruch des Vesuv, der mehrere Wochen dauerte und in Bezug auf das Volum der ergossenen Lava den gewaltigsten beizuzählen sein mag, die sich in der Geschichte der Eruptionen des Vesuv aufgeführt finden.

J. F. Schmidt in seiner vortrefflichen Schrift: »Eruption des Vesuv im Mai 1855 nebst Beiträge zur Topographie des Vesuv, der phlegräischen Felder etc., Olmütz 1856« schätzt das Gesammtvolum der bei diesem Ausbruch ergossenen Lava auf $4^1/_5$ Millionen Cubik-Toisen mit einem wahrscheinlichen Fehler von 25 p. Ct. gleich $^1/_{2705}$ des Volums des Vesuv, gleich $^1/_{45}$ des Kegels über dem Atrio, gleich einem Würfel von 968 p. F. Höhe.

Im hohen Grade bemerkenswerth ist es nun, dass der Vesuv, den Voraussetzungen entgegen, zu welchen diese ungeheueren Entleerungen berechtigen, seit der Eruption vom Mai 1855 keinen Augenblick völlig unthätig geblieben ist. Schon im December 1856 begann das Spiel der Kegelbildung und der kleinen Lavaergüsse auf dem Grunde der beiden Kratereinsenkungen, deren bereits ausführlich oben gedacht worden, auf das Neue. Schon im Frühjahre 1857 hatte die neue Lava den östlichen Rand des Kraterplateau wiedererreicht und begann, wie oben schon erwähnt, im Mai gegen Ottajano hinabzufliessen. Seit meiner Anwesenheit in Neapel im Juli dieses Jahres ist der Zustand eruptiver Spannung am Vesuv in fortdauernder Zunahme geblieben und alle Anzeichen der Wiederholung einer Eruption von der Intensität, wie die von 1855, sind vorhanden.

Welche Folge für die Form und Beschaffenheit des oberen Vesuvgipfels diese dem Anschein nach nahe bevorstehende Eruption haben; ob der seit 1835 um 250 Fuss erhöhete Gipfel noch mehr zunehmen und der Vesuvkegel somit eine seit seinem Bestehen noch niemals erreichte Höhe gewinnen wird, oder ob durch einen vielleicht sehr bedeutenden Einsturz der immer mehr und mehr durch Schmelzung angegriffenen Wände des alten Kegelschachtes eine bedeutende Erniedrigung des Berges eintreten wird, sind Fragen, deren Beantwortung die nächste Zukunft bringen wird.

Für ein demnächstiges Maass dieser Veränderungen und ein vergleichendes Zurückführen auf frühere Zustände kann der Holzschnitt einigen Werth besitzen, zu dessen Höhenangaben ich hier noch einige erläuternde Bemerkungen folgen lasse.


P. di Pompeji 3908.
P. St. Angelo 3634.
P. di Nasone 3463.
P. del Palo 3720.
Vesuv.
observatorium 1845
Somma

Die Punta di Pompeji.

Der grössten Höhe, welche der Vesuv überhaupt seit dem Vorhandensein Zuversicht verdienender Messungen erreicht hat, entsprach die höchste Spitze am östlichen Rande, von Lord Minto 1822 barometrisch gemessen und zu 3902 p. F. bestimmt [6]). Diese Spitze fiel im October desselben Jahres in Folge des grossen Ausbruches zusammen. Nahe derselben Stelle, welche ziemlich genau mit dem Theile des alten Kraterwalles zusammentrifft, den ich auf meiner Karte des Vesuvkraterplateau von 1834 [7]) Punta di Mauro genannt habe, bildete die Eruption des Febr. 1850 einen neuen und hohen Schuttkegel aus, dessen höchste Spitze nach der trigonometrischen Messung von Amiante am 7. März 1850 zu 3974 p. F. durch eine gleiche von Schiavoni, im Jan 1855 aber zu 3959 F. Meereshöhe bestimmt wurde. J. F. Schmidt beobachtete im April und Mai auf dieser von ihm Punta di Pompeji genannten Höhe 3 mal das Barometer und hält die Höhe von 651,¼ Toisen = 3908 Fuss, die er aus diesen Beobachtungen berechnet [8]), für sehr sicher. In der Punta di Pompeji hatte der Kraterwall des Vesuvkegels somit 1855 genau dieselbe Höhe wieder erhalten, die er 33 Jahre früher einbüsste.

Die Punta del Palo.

Im Jahre 1816 so genannt nach einem Pfahle, den Visconti Behufs einer Triangulation auf der Nordseite des Wallrandes des Gipfelkraters errichten liess, bezeichnet den einzigen Theil des alten Kraterrandes, der die gewaltigen Eruptionen überdauert hat, welche im Laufe von 82 Jahren den Vesuvkrater heimgesucht haben und der noch bis zu diesem Augenblicke besteht. Schon im Jahre 1773 bestimmte Saus-

---

6) v. Humboldt's Barometermessungen am Vesuv von Oltmann's Abhandl. der Berliner Akademie der Wissenschaften. 1822 – 1823. Anhang. pag. 12

7) *Vues illustratives Pl. I.*

8) Die Eruption des Vesuv im Mai 1855 von J. F. Schmidt. Olmutz 1856.

sure diese Höhe barometrisch und fand sie übereinstimmend mit dem Südostrande 609 Toisen oder 3654 F.

v. Humboldt, L. v. Buch und Gay-Lussac fanden im Jahre 1805 die Höhe der Punta del Palo barometrisch 3618[9]). Visconti's trigonometrische Bestimmung stellte dieselbe 1816 zu 622 Toisen = 3732 F. fest. Die Messungen, welche Lord Minto 1822 anstellte und mehrfach wiederholte, geben der Punta del Palo vor der grossen Eruption von 1822 3726 F. absolute Höhe, welche A. v. Humboldt's Barometer-Beobachtungen nach dem grossen Ausbruche vom 25. Nov. auf 629 Toisen = 3774 Fuss bringen. Oltmanns giebt in seiner bereits citirten Abhandlung als wahrscheinlichstes Endresultat der vergleichenden Berechnung sämmtlicher bis 1822 angestellter Messungen der Punta del Palo die Höhe von 625 Toisen = 3750 F. absolute Höhe.

Von 1822 bis 1855 wird die absolute Höhe der Punta del Palo von verschiedenen Beobachtern durch trigonometrische und barometrische Messungen wie folgt angegeben.

Durch *B.* sind Barometer-Bestimmungen, durch *Tr.* trigonometrische Operationen bezeichnet.

1. Poulett Scrope. . 1822 den 28. Dec. 3623 *B.*
2. Nobili u. Covelli 1827 ..... 3612 »
3. Neap. Generalst. . . . 1828 ..... 3712 *Tr.*
4. Babbage ..... 1828 ..... 3639 *B.*
5. Galanti ..... 1829 ..... 3602 »
6. Fr. Hofmann. . . . 1830 ..... 3640 »
7. Scacchi..... 1841 ..... 3669 »
8. Schafhäutl..... 1844 ..... 3640 »
9. Uffi Top: zu Neapel 1845 ..... 3703 *Tr*
10. Amante..... 1850 ..... 3700 »
11. J. F. Schmidt im Frühling 1855 Apr. 16. bis Mai 29. nach 6 Beobachtungen[10]) 3744 *B.*

---

9) v. Humboldt's Ansichten der Natur Bd. II pag. 291.

10) Das Plateau des Eremiten zu 308,9 Toisen angenommen. J. F. Schmidt l. c. p. 105 und Neue Höhenbestimmungen am Vesuv etc. Olmütz 1856

Mit Rücksicht auf die Wahrscheinlichkeit, dass der Höhenpunkt, um dessen Bestimmung es sich hier handelt, in Folge periodischer Reaktionen der unterirdischen Kräfte selbst Variationen unterliegt, nöthigt doch der Mangel an genügender Einsicht in die Art und Weise, wie die angegebenen Zahlen erhalten worden sind, den Versuch aufzugeben, die obigen Resultate der angedeuteten Vorstellung gemäss benutzen zu wollen. Befriedigend erscheinen durch ihre Uebereinstimmung die drei trigonometrischen Messungen der Nummern 3, 9, 10, deren arithmetisches Mittel 3705 F. giebt.

Unter sämmtlichen Barometer-Beobachtungen seit 1822 dagegen haben allein die der No. 11 einen gediegenen und bleibenden Werth, weil ihr Urheber die Gewähr ihrer Sicherheit durch umständliche und kritische Darlegung seines Verfahrens selbst gegeben hat [11]).

Indem Schmidt für eine untere Station, die Platform vor der Eremitage, dieselbe Seehöhe von 305,3 Toisen annimmt, welche die trigonometrischen Bestimmungen ihr geben, erhält er als wahrscheinlichstes Endresultat aus seinen sechs Beobachtungen die Höhe von 620 Toisen = 3720 F. für die Punta del Palo. Bestätigt wird diese Zahl durch direkte Bestimmungen der Höhendifferenz zwischen der Punta del Palo und der Platform vor der Eremitage. Das arithmetische Mittel aus sieben Messungen von 1805 bis 1855 durch v. Humboldt, Visconti, Minto, Generalstab, Fr. Hoffman und J. F. Schmidt ausgeführt, giebt einen seit 50 Jahren unverändert gebliebenen Höhenunterschied zwischen beiden Punkten von 314,0 Toisen und demzufolge mit Rücksicht der Meereshöhe der Eremitagen-Platform von 305,3 Toisen die Höhe der Punta del Palo gleichfalls zu 619,2 Toisen = 3715 Fuss. Dieser Werth von 3715 stimmt aber ebenso befriedigend mit demjenigen der No. 3 von 1816 überein, welchen die Generalstabskarte angiebt, wie mit den Werthen der Barometerbeobachtungen von 1805, welche v. Humboldt, v. Buch und Gay-Lussac anstellten; auch nähert er sich

11) J. F. Schmidt, Neue Höhenbestimmungen etc.

bis auf 12 Fuss dem Resultate der trigonometrischen Operation von Visconti 1816.

Die merkwürdige Thatsache einer, ein halbes Jahrhundert so gut als stabil gebliebenen Stelle am Nordrande des Vesuvkraters, im Gegensatze zu den bedeutenden periodischen Veränderungen des Südrandes durch Aufschüttung und Einsturz, bestätigt die von A. v. Humboldt zuerst gemachte Bemerkung [12]), dass die Ränder der Krater thätiger Vulkane ein bei Weitem beständigeres Phänomen sind, als man bisher nach flüchtig angestellten Beobachtungen geglaubt hat. Am Vesuv tritt die Stabilität des nördlichen Kraterrandes in einen unverkennbaren Zusammenhang mit dem ebenfalls von A. v. Humboldt schon hervorgehobenen, seit 1822 bestätigten Umstande, dass es die Südseite des Kegels ist, gegen welche die eruptive Thätigkeit des Vulkans, das Feuer gleichsam vorzugsweise wirkt.

Das fernste Alterthum kennt und beschreibt die niemals ruhenden Reactionen des vulkanischen Heerdes im Krater von Stromboli, wie sie die Gegenwart zeigt, aber keine Nachricht oder Thatsache sprechen dafür, dass der Krater dieses Vulkans, auf dessen Boden ich im Juli des Jahres 1836 die ersten Untersuchungen angestellt habe, jemals eine wesentliche Veränderung seiner Form erlitten hätte. In den bedeutenden, fast niemals fehlenden Sublimationen des Chlornatrium während der Lavaeruptionen am Vesuv hat die Vorstellung von der Nothwendigkeit eines Zusammenhanges zwischen der vulkanischen Action und dem Meerwasser eine ihrer stärksten Stützen gesucht und gefunden. Das mitten im Meere gelegene Stromboli widerlegt die Ausschliesslichkeit dieser Vorstellung, denn keine Spur von Chlornatrium findet sich in den salinischen Absätzen der Dämpfe dieses Vulkans.

Die Punta St. Angelo.

Im Jahre 1834 fand ich diesen Namen für eine der Südseite des Kraterrandes angehörige Stelle im Gebrauch, die sich im Mittel 4 bis 5 Toisen über das damalige Kraterpla-

12) v. Humboldt l. c. Bd. II. pag. 269.

teau erhob. Diese auf meiner Karte [13]) angegebene Stelle bezeichnete meiner Barometermessung zufolge die Meereshöhe des südlichen Kraterrandes von 1834 zu 577 Toisen. Das Maass für die Veränderlichkeit dieser Höhe in dem Zeitraume von 61 Jahren ergiebt sich aus der folgenden Zusammenstellung der von 1794 bis 1855 vorhandenen Messungen dieses Südrandes [14]).

1. Nach der Eruption im Juni 1794	absol. Höhe	543	Tois.	*B.*
2. A. v. Humboldt.....	1805	»	»	534	»	»
3. A. v. Humboldt.....	1822	»	»	546	»	»
4. Poulett Scrope	1822	»	»	530	»	»
5. Abich.....	1834	»	»	577	»	»
6 J. F. Schmidt.....	1855	»	»	609	»	»

Nach dem arithmetischen Mittel der Messungen 1, 2 und 3 von 540,6 Toisen findet sich innerhalb des Zeitraumes von 33 Jahren eine Zunahme der Höhe von 68,4 Toisen = 410 F.

Der Holzschnitt zeigt deutlich, wie diese Höhenzunahme in Folge von Lava-, Schlacken- und Lapilli-Anhäufung das gesammte Kraterplateau betroffen hat und wie die Haupterhöhung des wandelbaren Südrandes jetzt bei weitem mehr nach der Ostseite des Kegels hingerückt ist.

Punta di Nasone

bezeichnet den höchsten Gipfel des Somma-Gebirges, welches in Form eines halbkreisförmigen Kraterwalles mit senkrecht nach innen abstürzenden Wänden wie bekannt dem Vesuvkegel gegen Norden und Osten vorliegt.

Mit kritischer Bezugnahme auf die relativen Werthe der barometrischen und trigonometrischen Messungen, welche von 1794 an von diesem Höhenpunkte vorliegen, findet J. F. Schmidt unter Mitberücksichtigung seiner eigenen Beobachtungen im Jahre 1855 als das wahrscheinlichste Endresultat 577.22 T. = 3463 F. als Ausdruck der Meereshöhe für die Punta di Nasone.

---

13) *Vues illustratives Tab. I.*

14) J. F. Schmidt, die Eruption des Vesuv pag. 116.

Observatorium.

Dieses imposante Gebäude von solider und wohlgefälliger Architektur, für wissenschaftliche, vorzugsweise den Vesuv betreffende Untersuchungen bestimmt, wurde auf Befehl des jetzt regierenden Königs von Neapel im Jahre 1843 in halber Höhe der westlichen Abdachung des Vesuvgebirges, auf dem Monte di Cantaroni oberhalb der Eremitage errichtet.

Da eine möglichst genaue Bestimmung der Meereshöhe dieses Observatoriums sehr wünschenswerth ist, um alle zukünftigen Höhenmessungen des Vesuvgebirges auf diesen nahegelegenen und bleibenden Punkt beziehen zu können, so hat J. F. Schmidt den Mangel derselben durch Barometerbeobachtungen im April und Mai 1855 ersetzt. Nach diesen Beobachtungen hat die Hausflur des Gebäudes 320,3 Toisen, der Ort des Gefässes des stationairen Barometers in der achteckigen Halle aber 323,9 Toisen = 1943,4 F. Meereshöhe.

(Aus dem *Bull. phys.-mathém. T. XVI. No.* 17.)

$\frac{4}{16}$ December 1857.

Ueber einige Abkömmlinge des Naphtalidins; von N. ZININ.

Gerhardt hat im Jahre 1845 die Produkte untersucht, welche aus dem oxalsauren Anilin entstehen, wenn dasselbe bis zum vollkommenen Schmelzen und bis zum Aufhören der Gasentwickelung (was bei 180° C. ungefähr statt findet) erhitzt wird, und fand, dass der dabei bleibende Rückstand aus einem Gemenge zweier neuer Körper besteht, welche er Oxanilid und Formanilid genannt hat.

Zwei Jahre darauf hat Delbos das oxalsaure Salz des Naphtalidins der Destillation unterworfen und beschrieb einen Körper, welcher sich bei der Zersetzung des genannten Naphtalidinsalzes durch die Hitze bildet und Carbonaphtalid sein soll. In der Abhandlung des Hrn. Delbos (*Ann. de chim. et de phys. 3me série. T. XXI p.* 69) ist gesagt, dass, um diesen Körper zu erhalten, es am besten sei, das zweifach oxalsaure Naphtalidin bis zum gänzlichen Schmelzen zu erhitzen und die erhaltene Masse anhaltend mit Alkohol zu kochen, wobei das Carbonaphtalid ungelöst zurückbleibe. Diese Angabe schien mir wenig wahrscheinlich, weil sie der Analogie nicht entspricht, welche wir in allen Erscheinungen zwischen Anilin und Naphtalidin finden. Dieser Analogie nach sollten sich bei der angegebenen Behandlung des oxalsauren Naphtalidins, Oxanaphtalid und Formonaphtalid bilden, — und der Versuch hat diese Vermuthung in der That vollkommen bestätigt.

Das reine saure Salz sowohl, als auch das neutrale, bieten dieselben Erscheinungen dar und geben dieselben Produkte, nur erhält man bei der Anwendung des neutralen Salzes eine beträchtlichere Menge freien Naphtalidins, so wie auch eine grössere Quantität Oxanaphtalid. Erhitzt man das gut getrocknete saure Salz in einer Retorte vorsichtig und allmälig bis ungefähr 200° C., so fängt es an zu schmelzen und bläht sich in Folge der Entwickelung eines Gases auf, welches aus einem Gemenge von Kohlenoxyd und Kohlensäure besteht und im Mittel 1 Vol. des ersteren auf je 2 Vol. des letzteren enthält; gleichzeitig entweicht viel Wasserdampf. Sobald der Inhalt der Retorte ganz geschmolzen ist und wie Oel fliesst, hört man mit dem Erhitzen auf und lässt ihn erkalten, wobei das flüssige Produkt zu einer strahlig-krystallinischen Masse erstarrt, welche gewöhnlich gegen zwei Drittheile von der Menge des angewandten Salzes beträgt. Zieht man diese Masse mit Weingeist aus, so löst sich ein Theil davon auf und es bleibt ein aus kleinen Schüppchen bestehender Körper ungelöst, welcher sogar in kochendem Alkohol sehr schwer löslich ist und wovon das wenige Aufgelöste sich beim Abkühlen fast vollständig in Form von kleinen Blättchen wieder ausscheidet; in Wasser kann man diesen Körper ganz unlöslich nennen. Verdünnte wässrige Kalilösung und sogar ziemlich concentrirte Säuren (Salpetersäure ausgenommen) wirken selbst beim Kochen nur sehr wenig auf diesen Körper ein; weingeistige Kalilösung hingegen greift ihn bei der Kochhitze leicht an und aus der hinreichend gekochten Flüssigkeit scheidet Wasser reines Naphtalidin aus, während in der Lösung sich oxalsaures Kali vorfindet. Beim Erhitzen des Körpers mit einer concentrirten wässrigen Kalilösung (1 Theil Kali auf 3 — 4 Theile Wasser) geht die Zersetzung ebenfalls leicht vor sich und das gebildete Naphtalidin sammelt sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit als ölige Schicht.

Die Analyse des Körpers führt zu der Formel des Oxanaphtalids.

0,433 des bei 120° C getrockneten Körpers gaben 1,235

Kohlensäure und 0,190 Wasser, entsprechend 77,78% Kohlenstoff und 4,87% Wasserstoff; die Formel

$$N_2 [C_4 O_4, (C_{20} H_7)_2, H_2]$$

verlangt 77,64% Kohlenstoff und 4,70% Wasserstoff.

Das Oxanaphtalid schmilzt etwa bei 200 C. Längere Zeit einer stärkeren Hitze ausgesetzt, oder der trockenen Destillation unterworfen, zersetzt es sich grösstentheils und verwandelt sich in Carbonaphtalid, doch entgeht ein Theil desselben dieser Zersetzung und man findet immer dem Carbonaphtalide Oxanaphtalid beigemengt; durch Auskochen mit Weingeist lässt sich aber das Carbonaphtalid rein darstellen, weil es in Weingeist noch viel schwerer löslich ist, als das Oxanaphtalid. Bei der Umwandlung des Oxanaphtalids in Carbonaphtalid entwickelt sich fast reines Kohlenoxydgas und es bleibt in der Retorte nur ein sehr geringer kohliger Rückstand; unter den Destillationsprodukten lassen sich auch Spuren von reinem Naphtalidin nachweisen.

Untersucht man die weingeistige Flüssigkeit, welche das Oxanaphtalid als ungelösten Rückstand gelassen hat, so findet man, dass dieselbe einen Körper enthält, welcher sich in kochendem Wasser ziemlich leicht löst, und aus dieser Lösung beim Abkühlen in Form von langen, seidenartigen, biegsamen Nadeln von weisser Farbe anschiesst; an der Luft bekommen diese Nadeln, besonders in feuchtem Zustande, einen Stich ins Rosenrothe Dieser Körper ist sehr leicht löslich in Weingeist, schmilzt bei 102° C. und kann unverändert fast ganz überdestillirt werden. Wässrige, sogar verdünnte Kalilösung greift ihn leicht an, indem beim Kochen damit sich Naphtalidin ausscheidet und in der wässrigen Flüssigkeit unzweideutig Ameisensäure nachgewiesen werden kann. Starke Säuren zersetzen diesen Körper beim Erhitzen ebenfalls leicht. Die Analyse desselben führt zu der Formel des Formonaphtalids.

0,405 des gut getrockneten Körpers gaben 1,146 Kohlensäure und 0,195 Wasser, entsprechend 77,14% Kohlenstoff und 5,34% Wasserstoff. Die Formel

$$N[C_2HO_2,\ C_{20}H_7,\ H]$$

verlangt 77,19% Kohlenstoff und 5,26% Wasserstoff.

Die angeführten Versuche beweisen also, dass bei der Einwirkung der Hitze auf oxalsaures Naphtalidin sich Formo- und Oxanaphtalid bilden; das letztere zersetzt sich aber bei einer stärkeren Hitze und liefert Carbonaphtalid; die Analogie im Verhalten der oxalsauren Salze des Anilins und des Naphtalidins in der Hitze stellt sich also ganz klar heraus.

(Aus dem *Bull. phys.-math. T. XVI No. 18.*)

29 Januar
10 Februar 1857.

Notiz über das Vorkommen des Euklases in Russland; von NICOLAI v. KOKSCHAROV.

Unter mehreren mir zur Untersuchung gesandten Mineralien aus den Goldseifen des Kaufmanns **Bakakin**, so wie aus anderen in der Umgegend derselben gelegenen (im südlichen Ural, im Lande der Orenburgischen Kosaken, in der Nähe des Flusses *Sanarka*) fand ich, zu meiner nicht geringen Ueberraschung, drei ausgezeichnet schöne Euklas-Krystalle. Bevor meine ausführlichere Abhandlung über den russischen Euklas, mit der ich mich jetzt gerade beschäftige, erscheinen wird, halte ich es nicht für überflüssig hier eine kurze Beschreibung dieses seltenen Minerals zu geben, welchem man zum ersten Mal auf unserem Continent begegnet hat. Die Gegenwart des Euklases im Kosaken-Lande des südlichen Urals, zusammen mit anderen Mineralien, die von den brasilianischen gar nicht zu unterscheiden sind (wie z. B. Topas u. s. w.), zeigt bis zu welchem Grade diese Localität Aehnlichkeit mit der von Brasilien hat.

Einer von den oben erwähnten Krystallen hat ungefähr 24 Millimeter in der Richtung der Verticalaxe, 13 Millimeter in der Richtung der Orthodiagonalaxe und 7 Millimeter in der Richtung der Klinodiagonalaxe; er ist ganz farblos und ganz durchsichtig. Der zweite Krystall hat in denselben Richtungen 17, 10 und 5 Millimeter; er ist auch ganz durchsichtig, doch von sehr schöner ziemlich dunkelbläulichgrüner Farbe. Der dritte Krystall unterscheidet sich durch seine Grösse und Farbe wenig von dem zweiten. Alle diese Kry-

stalle sind sehr reich an Flächen, von welchen mehrere zu neuen Formen gehören. Besonders ist die Zone der Klinodiagonalaxe der Hauptform sehr entwickelt; in dieser Zone begegnet man nämlich, ausser den schon bekannten Klinodomen $n = (P\infty)$ und $o = (2P\infty)$, noch die Klinodomen $(3P\infty)$, $(4P\infty)$ und $(6P\infty)$, die bisher unbekannt waren. In der Reihe der Hemipyramiden kommt unter anderen eine neue Hemipyramide $+(2P2)$ vor. Diese Formen, das Hemidoma $+\frac{1}{2}P\infty$ (das im brasilianischen Euklas sehr selten vorkommt) und zum Theil auch die schöne bläulichgrüne Farbe, gehören zu den speciellen Merkmalen des russischen Euklases, die ihn von den brasilianischen unterscheiden. — Die vollkommenste Spaltbarkeit in den Krystallen geht nach der Richtung des Klinopinakoids $(\infty P\infty)$, und die weniger vollkommene nach der Richtung des Orthopinakoids $\infty P\infty$.

Wenn man annimmt (wie Schabus in seiner Monographie des Euklases), dass die Grundform aus den Flächen der monoklinoëdrischen Hemipyramiden: *r* (deren Flächen zu den vollkommensten Spaltungsflächen $(\infty P\infty)$ unter einem Winkel $= 101°53'$ geneigt sind) und *d* (deren Flächen zu den vollkommensten Spaltungsflächen $(\infty P\infty)$ unter einem Winkel $= 104°9'$ geneigt sind) gebildet ist (d. h. $d = +P$ und $r = -P$), so erhalten die Formen, die ich Gelegenheit gehabt habe an den Krystallen des russischen Euklases zu bestimmen, folgende krystallographische Zeichen:

	Nach Weiss.	Nach Naumann.
	Hemipyramiden.	
d	$+(a:b:c)$	$+P$
r	$-(a:b:c)$	$-P$
	$+(a:b:\frac{1}{2}c)$	$+(2P2)$
u	$-(a:b:\frac{1}{2}c)$	$-(2P2)$
f	$+(a:b:\frac{1}{3}c)$	$+(3P3)$
i	$-(a:b:\frac{1}{4}c)$	$-(4P4)$
e	$+(a:\frac{1}{2}b:\frac{1}{3}c)$	$+(3P\frac{3}{2})$
	Klinodomen.	
n	$(a:\infty b:c)$	$(P\infty)$
o	$(a:\infty b:\frac{1}{2}c)$	$(2P\infty)$

$(a : \infty b : \frac{1}{3}c)$ . . . . $(3P\infty)$
$(a : \infty b : \frac{1}{4}c)$ . . . . $(4P\infty)$
$(a : \infty b : \frac{1}{6}c)$ . . . . $(6P\infty)$

Hemidoma.

$(a : 2b : \infty c)$ . . . . $\frac{1}{2}P\infty$

Prismen.

N . . . . . $(\infty a : b : c)$ . . . . . ∞P
s . . . . . $(\infty a : b : \frac{1}{2}c)$ . . . . . $(\infty P2)$
ζ . . . . . $(\infty a : \frac{1}{9}b : c)$ . . . . . $\infty P9$

Hier ist die Verticalaxe durch a, die Klinodiagonalaxe durch b und die Orthodiagonalaxe durch c bezeichnet worden.

(Aus dem *Bullet. phys.-mathém. T. XVI. No.* 18.)

$\frac{18}{30}$ December 1857.

Ueber die Anissäure; von A. ENGELHARDT.

Die empirische Formel der Anissäure $C_{16} H_8 O_6$ unterscheidet sich von der Formel der Salicylsäure durch $C_2 H_2$; jedoch die chemischen Eigenschaften der Anissäure gestatten es nicht, sie als homolog der Salicylsäure anzunehmen. Obwohl der allgemeine Charakter der Anisverbindungen, insbesondere des Anis-Aldehyds, einige Analogie mit dem der Salicylverbindungen hat; obwohl ferner die Anissäure, unter dem Einflusse einiger Reagenzien solche Produkte giebt, die den Produkten, welche aus der Salicylsäure erhalten werden, homolog sind — die Anissäure giebt nämlich bei Einwirkung von rauchender Salpetersäure Chrysanissäure (isomer dem Trinitro-Anisol), welche man als homolog der Trinitrophensäure betrachten kann — so kann man dennoch die Anissäure nicht als homolog der Salicylsäure annehmen, weil erstere bei anderweitigen Reaktionen Produkte erzeugt, welche mit den aus Salicylsäure erzeugten Produkten nicht homolog sind. So wird bei der Destillation der Anissäure mit Aetzbaryt Anisol erhalten, welches nicht homolog mit dem Phenol ist, das unter denselben Umständen aus der Salicylsäure entsteht; dies wird dadurch bewiesen, dass das Anisol einen niedrigeren Kochpunkt hat als das Phenol, und dass es neutrale Nitroverbindungen giebt, während die Nitroverbindungen des Phenols Säuren sind.

Zur Bestimmung der chemischen Eigenschaften der Anissäure ist es unerlässlich, sowohl die Anissäure selbst, als auch die aus ihr erhaltenen Produkte, in verschiedener Beziehung zu untersuchen; besonders gilt dieses von der Chrysanissäure. Dann wird man einen vollen Vergleich der Anis-

verbindungen mit den Salicylverbindungen machen können, deren Basis, die Salicylsäure, besonderes Interesse durch die neuesten Arbeiten der Herren Gerhardt, Piria und Limpricht erregt hat, welche ganz neue Reaktionen dieser Säure hervorriefen.

Indem ich die Anissäure in denselben Beziehungen zu untersuchen beabsichtige, in welchen die Salicylsäure von den Herren Gerhardt, Piria und Limpricht untersucht worden ist, begann ich mit der Untersuchung der Salze der Anis- und Nitranissäure und untersuchte ferner die Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf diese Säuren.

Die anissauren und nitranissauren Salze sind beinahe gar nicht untersucht, und bis jetzt sind nur das anissaure Ammoniak, das anissaure und das nitranissaure Silber analysirt; ferner ist in neuester Zeit das anissaure Blei von Erdmann[1]) untersucht worden.

1. Anissaure Salze.

Anissaures Kali, $C_{16} H_7 K O_6$. Die Säure wurde mit kohlensaurem Kali neutralisirt, das erhaltene Salz getrocknet und aus 70% Weingeist umkrystallisirt. Es bildet feine Blättchen mit Perlmutterglanz. Es enthält kein Krystallisationswasser. 0,7128 Grm. lufttrockenes Salz gaben 0,3262 Grm. schwefelsaures Kali, welches 20,63% Kalium entspricht. Die Formel $C_{16} H_7 K O_6$ verlangt 20,60% Kalium.

Anissaures Natron. Reine Anissäure wurde in kohlensaurem Natron gelöst; das erhaltene Salz wurde getrocknet und in kochendem Weingeist gelöst. Die weingeistige Lösung giebt beim Erkalten glänzende Blättchen des Salzes *a*; wenn jedoch diese Lösung, zugleich mit den darin abgeschiedenen Blättchen, einige Zeit hindurch in einer Schale der Luft ausgesetzt wird, so verschwinden die Blättchen und an deren Stelle erscheinen prächtige, ziemlich grosse Krystalle des Salzes *b*.

a) $C_{16} H_7 NaO_6 + HO$. Durchsichtige, glänzende, rhombische Blättchen. 1,094 Grm. lufttrockenen Salzes, verloren

1) Journ. f. prakt. Chem. 71. 207. 1857.

beim Trocknen bis 130° C. 0,056 Grm. Wasser oder 5,11%. Die Formel $C_{16} H_7 Na O_6 + HO$ verlangt 4,92% Wasser. 1,038 Grm., bei 130° getrockneten Salzes, gaben 0,436 Grm. schwefelsaures Natron. Dieses entspricht 13,6% Natrium. Die Formel $C_{16} H_7 Na O_6$ verlangt 13,22% Natrium.

b) $C_{16} H_7 Na O_6 + 10 HO$. Durchsichtige Krystalle, welche an der Luft sehr schnell verwittern, was für die Bestimmung ihrer Krystallform hinderlich ist, welche jedoch dem Anscheine nach, zum monoklinoedrischen Systeme gehören [$\pm P$; $\pm Pm$; ∞P; ∞Pm; (∞Pn); $(\infty P\infty)$].

0,241 Grm. des Salzes, zwischen Fliesspapier gepresst und schon im Beginne zu verwittern, verloren beim Trocknen bis auf 120° — 0,081 Grm. Wasser oder 33,61%. Die Formel $C_{16} H_7 Na O_6 + 10 HO$ verlangt 34,25% Wasser. 0,16 Grm. des Salzes, getrocknet bei 120°, gaben 0,066 Grm. schwefelsaures Natron, was 13,36% Natrium entspricht. Die Formel $C_{16} H_7 Na O_6$ verlangt 13,22% Natrium. Bei einer zweiten Bestimmung wurden in demselben Salze, das bei 120° getrocknet war, 13,10% Natrium gefunden.

Anissaurer Baryt, $C_{16} H_7 Ba O_6$. Er wird beim Verdampfen der wässrigen Lösung in Form farbloser, glänzender, ziemlich dicker, rhombischer Tafeln erhalten. Dieses Salz enthält kein Krystallwasser; es ist in Wasser wenig löslich, und kann daher auch erhalten werden, wenn anissaures Ammoniak durch Chlorbarium zersetzt wird.

0,574 Grm. des bei 160° getrockneten Salzes gaben 0,303 Grm. schwefelsauren Baryt, was 31,09% Baryum entspricht. Die Formel $C_{16} H_7 Ba O_6$ verlangt 31,20% Baryum.

Anissaurer Strontian, $C_{16} H_7 Sr O_6 + HO$. Er wird durch Präcipitation einer starken und heissen Lösung von anissaurem Ammoniak, mittelst salpetersauren Strontians erhalten. Das Salz bildet glänzende Blättchen. 0,2918 Grm. des Salzes, verloren beim Trocknen bis 140°, 0,0128 Grm. Wasser, oder 4,38%. Die Formel $C_{16} H_7 Sr O_6 + HO$ verlangt 4,41% Wasser. 0,279 Grm. des bei 140° getrockneten Salzes, gaben 0,13 Grm. schwefelsauren Strontian, was 22,22% Strontium entspricht. Die Formel $C_{16} H_7 Sr O_6$ verlangt 22,48% Strontium.

Anissaurer Kalk, $C_{16} H_7 CaO_6 + HO$, wurde durch Sättigung der Anissäure mit kohlensaurem Kalke erhalten. Das Salz setzt sich beim Erkalten der kochenden Lösung, in Form durchsichtiger, verlängerter Blättchen ab; bei langsamer Verdampfung der wässrigen Lösung bilden sich aber flache, prismatische, durchsichtige, kleine Krystalle. 0,8662 Grm. des lufttrockenen Salzes, welches durch Abkühlen einer kochenden Lösung erhalten wurde, verloren beim Trocknen bei 170° 0,0462 Grm. Wasser oder 5,33%. Die Formel $C_{16} H_7 CaO_6 + HO$ verlangt 5% Wasser. 0,82 Grm. des Salzes, bei 170° getrocknet, gaben 0,3215 Grm. schwefelsauren Kalk, was 11,53% Calcium entspricht. Die Formel $C_{16} H_7 CaO_6$ verlangt 11,69% Calcium.

Bei der Behandlung des anissauren Baryts und des anissauren Kalks, nach der Methode, welche Piria bei der Darstellung der basischen salicylsauren Salze befolgte, erhielt ich keine entsprechenden basischen anissauren Salze.

Anissaure Magnesia, $C_{16} H_7 MgO_6 + 4HO$, wurde durch Sättigung der Anissäure mit kohlensaurer Magnesia (*Magnesia alba*) erhalten. Dieses Salz ist sehr leicht löslich in Wasser und Weingeist. Aus der weingeistigen Lösung krystallisirt es in biegsamen, sternförmig gruppirten Nadeln. 0,2185 Grm. des Salzes, aus Weingeist umkrystallisirt, verloren beim Trocknen bis 110°, 0,037 Grm. Wasser oder 16.93%. Die Formel $C_{16} H_7 MgO_6 + 4HO$ verlangt 16,41% Wasser. 0,1815 Grm. des bei 110° getrockneten Salzes gaben 0,0665 Grm. schwefelsaure Magnesia, was 7,32 Grm. Magnium entspricht. Die Formel $C_{16} H_7 MgO_6$ verlangt 7,36% Magnium.

Anissaures Blei, $C_{16} H_7 PbO_6 + HO$, wurde durch Präcipitation des anissauren Ammoniaks mit essigsaurem Blei erhalten. Es ist ein weisses, schweres Pulver, das sich in kochendem Wasser löst und beim Erkalten der Lösung in schönen, dünnen, perlmutterglänzenden Blättchen absetzt. Beim Erwärmen bis auf 70° verändert es sich nicht, bei stärkerem Erhitzen bis 80 und 90° verliert es sein Krystallwasser, backt zusammen und schmilzt zuletzt zu einer durchsichtigen, glasartigen, gelben Masse. 0,5603 Grm. des

krystallisirten Salzes verloren beim Erhitzen bis auf 103° 0,0191 Grm. Wasser oder 3,40%; 0,6 Grm. des Salzes, welches beim Vermischen von essigsaurem Blei mit anissaurem Ammoniak als Niederschlag erhalten wurde, verloren beim Trocknen bis auf 128° 0.021 Grm. Wasser oder 3,5%. Die Formel $C_{16} H_7 PbO_6 + HO$ verlangt 3.41% Wasser. — 0,5476 Grm. des krystallisirten Salzes gaben 0,314 Grm. schwefelsaures Blei, was 39,19% Blei entspricht. 0,5603 Grm. des krystallisirten Salzes gaben 0,32 Grm. schwefelsaures Blei, was 39.21% Blei entspricht. 0,6 Grm. des niedergeschlagenen Salzes gaben 0,344 Grm. schwefelsaures Blei, was 39,19% Blei entspricht. Die Formel $C_{16} H_7 PbO_6 + HO$ verlangt also 39,32% Blei.

Basisches anissaures Blei, $C_{16} H_6 Pb_2 O_6 + HO$. Eine kochende Lösung von anissaurem Blei gab mit einer Lösung von basisch-essigsaurem Blei einen weissen, schweren Niederschlag, welcher durch Abgiessen der Flüssigkeit getrennt, mit Wasser gewaschen und unter einer Glocke über Aetzkali getrocknet wurde. Dieser Niederschlag, unter dem Mikroskop betrachtet, besteht aus kleinen Täfelchen. 0,4025 Grm. des Salzes verloren beim Trocknen bis 140° 0,01 Grm. Wasser oder 2,48%. Die Formel $C_{16} H_6 Pb_2 O_6 + HO$ verlangt 2,4% Wasser. 0,3925 Grm. des bei 140° getrockneten Salzes gaben 0,246 Grm. Bleioxyd, was 58,16% Blei entspricht. Die Formel $C_{16} H_6 Pb_2 O_6$ verlangt 58,03% Blei.

Anissaures Kupfer. Eine Auflösung von anissaurem Ammoniak oder Natron erzeugt mit einer Auflösung von essigsaurem oder schwefelsaurem Kupfer einen grünlichblauen Niederschlag. Dieser Niederschlag ist nicht gleichartig: er besteht aus einem Gemisch von Anissäure mit einem basischen Salz, so dass unter dem Mikroskope die Nadeln der Anissäure von dem amorphen basischen Salze leicht unterschieden werden können. Beim Auswaschen mit Aether löst sich die Anissäure und das basische Salz bleibt zurück. Bei Bestimmung des Kupfers in diesem basischen, mit Aether gewaschenen Salz, erhielt ich keine übereinstimmenden Resultate (23,41% und 26,82% Kupfer in dem bei 120° getrockneten Salz).

Der Niederschlag, welcher durch Vermischen von anissaurem Natron mit essigsaurem Kupfer erhalten wird, löst sich in kochender Essigsäure; nach dem Erkalten der Lösung setzt sich jedoch die Anissäure in Form von Nadeln ab, während das Kupfer in Lösung bleibt

2. Nitro-anissaure Salze.

Nitro-anissaures Kali, $C_{16} H_6 (NO_4) KO_6 + 2HO$. Es wird durch Sättigen von Nitro-anissäure mit kohlensaurem Kali erhalten. Die erhaltene Lösung wird zur Trockne verdampft und der Rückstand aus kochendem Alkohol umkrystallisirt, wobei das Salz in Form glänzender, verlängerter Tafeln abgeschieden wird.

0,407 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren beim Trocknen bis 130° 0,027 Grm. oder 6,63% Wasser. 0,664 Grm. des Salzes verloren beim Trocknen bis 140° 0,045 Grm. oder 6,77% Wasser Die Formel $C_{16} H_6 (NO_4) KO_6 + 2HO$ verlangt 7,1% Wasser. 0,38 Grm. des bei 130° getrockneten Salzes gaben 0,137 Grm. schwefelsaures Kali, was 16,18% Kalium entspricht. 0,619 des bei 140° getrockneten Salzes gaben 0,229 Grm. schwefelsaures Kali, was 16,62% Kalium entspricht. Die Formel $C_{16} H_6 (NO_4) KO_6$ verlangt 16,62% Kalium.

Nitro-anissaures Natron, $C_{16} H_6 (NO_4) NaO_6 + 2HO$. Dieses Salz wurde durch Sättigen der Nitro-anissäure mit kohlensaurem Natron erhalten. Es krystallisirt beim Erkalten der heissen wässrigen Lösung, in Form gelber, platter Nadeln; aus der heissen weingeistigen Lösung krystallisirt es in Form feiner gelber Nadeln.

0,818 Grm. des aus Wasser umkrystallisirten und lufttrockenen Salzes verloren beim Trocknen bis 130° 0,0595 Grm oder 7,27% Wasser. 0,5797 Grm. des aus Weingeist krystallisirten lufttrockenen Salzes, verloren beim Erwärmen bis 160° 0.043 Grm. oder 7,42% Wasser. Die Formel $C_{16} H_6 (NO_4) NaO_6 + 2HO$ verlangt 7,59% Wasser. 0,7585 Grm. des aus Wasser krystallisirten und bei 130° getrockneten Salzes gaben 0,2353 Grm. schwefelsaures Natron, was

10,04% Natrium ausmacht. 0,5367 Grm. des aus Weingeist krystallisirten und bei 160° getrockneten Salzes gaben 0,1727 Grm. schwefelsaures Natron, was 10,42% Natrium entspricht. Die Formel $C_{16} H_6 (NO_4) NaO_6$ verlangt 10,5% Natrium.

Nitro-anissaurer Baryt, $C_{16} H_6 (NO_4) BaO_6 + 4HO$, wird durch Vermischen von nitro-anissaurem Ammoniak mit salpetersaurem Baryt, in Form eines weissen, flockigen Niederschlags erhalten. Er ist in kaltem Wasser fast unlöslich, jedoch bedeutend löslicher in kochendem. Aus der kochenden Lösung setzen sich Flocken ab, die aus mikroskopischen Nadeln bestehen. 0,4401 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren beim Erhitzen bis 150° 0,0518 Grm. oder 11,77% Wasser. Die Formel $C_{16} H_6 (NO_4) BaO_6 + 4HO$ verlangt 11,9% Wasser. 0,3883 Grm. des bei 150° getrockneten Salzes gaben 0,1697 Grm. schwefelsauren Baryt, was 25,74% Baryum entspricht. Die Formel $C_{16} H_6 (NO_4) BaO_6$ verlangt 25,89% Baryum.

Nitro-anissaurer Strontian, $C_{16} H_6 (NO_4) SrO_6 + 4HO$, ist ein dem vorigen ähnliches Salz. 0,5841 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren beim Erhitzen bis 142° 0,073 Grm. oder 12,5% Wasser. Die Formel $C_{16} H_6 (NO_4) SrO_6 + 4HO$ verlangt 13,05% Wasser. 0,5111 Grm. des bei 142° getrockneten Salzes gaben 0,1944 Grm. schwefelsauren Strontian, was 17,89% Strontium entspricht. Die Formel $C_{16} H_6 (NO_4) SrO_6$ verlangt 18,22% Strontium.

Nitro-anissaurer Kalk, $C_{16} H_6 (NO_4) CaO_6 + 4HO$. Beim Vermischen von nitro-anissaurem Natron mit Chlorcalcium erhält man dieses Salz in Form eines krystallinischen Niederschlages; aus Wasser umkrystallisirt als mikroskopische biegsame Nadeln. 0,3063 Grm. des Salzes, an der Luft getrocknet, verloren beim Erhitzen bis auf 150° 0,0288 Grm. oder 9,4% Wasser. Die Formel $C_{16} H_6 (NO_4) CaO_6 + 4HO$ verlangt 10,3% Wasser. 0,2775 Grm. des bei 150° getrockneten Salzes gaben 0,0867 Grm. schwefelsauren Kalk. Dieses entspricht 9,19% Calcium Die Formel $C_{16} H_6 (NO_4) CaO_6$ verlangt 9,25% Calcium.

Nitro-anissaures Blei, krystallisirt aus Wasser in Form von Nadeln, welche kein Krystallisationswasser enthalten und

beim Glühen heftig explodiren, weshalb bei Bestimmung des Bleis wahrscheinlich ein Verlust stattfand, weil ich nur 33% Blei erhielt, während die Formel $C_{16} H_6 (NO_4) PbO_6$ 34,63% Blei verlangt.

3. Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf die Anis- und Nitro-Anissäure.

Anissäure wurde in einen Kolben geschüttet, dieser mit einer Retorte verbunden, worin nordhäuser Schwefelsäure befindlich war, und aus letzterer nun wasserfreie Schwefelsäure abdestillirt. Das im Kolben befindliche Produkt wurde einige Zeit hindurch schwach erwärmt, um die Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure vollständiger zu machen; darauf wurde die erhaltene zähe, braune Masse in Wasser gelöst und filtrirt, um die unzerlegte Anissäure abzuscheiden, die Lösung mit kohlensaurem Baryt gesättigt und eingedampft. Dabei nahm sie eine saure Reaktion an und setzte eine geringe Menge eines unlöslichen braunen Stoffes ab, der abfiltrirt, und die Lösung dem freiwilligen Verdampfen an der Luft überlassen wurde. Nach einiger Zeit setzte sich aus der Lösung eine in Wasser unlösliche, gelatinöse Masse ab, welche abgeschieden wurde; die Lösung aber wurde mit kohlensaurem Baryt gekocht und filtrirt. Ein Theil dieser Lösung wurde mit einer geringen Menge Weingeist vermischt, die dabei abgeschiedene braune, zähe Masse entfernt und die Mutterlauge mit einem Ueberschusse von Weingeist behandelt, wodurch ein flockiger, weisser Niederschlag erhalten wurde. Diesen wusch ich mit Weingeist, presste ihn zwischen Fliesspapier und brachte ihn sofort unter die Glocke der Luftpumpe über Schwefelsäure, weil er an der Luft begierig Feuchtigkeit anzieht und zu einer braunen Flüssigkeit zerfliesst, die beim Trocknen über Schwefelsäure eine durchsichtige, braune, amorphe Masse giebt.

0,3605 Grm. des durch Weingeist abgeschiedenen Salzes, bei 180° getrocknet, gaben 0,2275 Grm. schwefelsauren Baryt, welche Menge 37,08% Baryum entspricht. Die Formel $C_{16} H_6 Ba_2 O_6 . S_2 O_6$ verlangt 37,32% Baryum.

Da dieses Salz, seiner Eigenschaften wegen, zur Untersuchung nicht geeignet ist, so versuchte ich, mit dem anderen Theile der Lösung des Barytsalzes neutrale Natron- und Bleisalze zu bereiten, erhielt jedoch keine krystallisirbaren Salze von bestimmter Zusammensetzung. Zur Darstellung des sauren Barytsalzes wurde ein Theil des neutralen Barytsalzes vollständig mit Schwefelsäure präcipitirt, alsdann mit dem anderen Theile des neutralen Salzes vermischt und abgedampft, wobei sich das Barytsalz in Form einer weissen, körnigen Masse absetzte. Bei Bestimmung des Baryts in diesem Salze von verschiedenen Bereitungsarten (von denen das eine aus einer Lösung erhalten wurde, die einen grossen Ueberschuss von Säure enthielt), fand ich in dem bei 170° getrockneten Salze 30,34 — 30,72 — 30,07% Baryum Die Formel $C_{16} H_7 Ba O_6, S_2 O_6$ verlangt 22,87% Baryum.

Nach der Menge des Baryums zu urtheilen, liesse sich die Formel des analysirten Salzes viel eher betrachten als: $(C_{16} H_6 Ba_2 O_6, S_2 O_6 + C_{16} H_7 Ba O_6, S_2 O_6)$; diese Formel verlangt 30,8% Baryum.

Herr Mendius [2]) hat unlängst ein ähnliches Kalisalz der Sulpho-Salicylsäure erhalten

$$(C_{14} H_4 K_2 O_6, S_2 O_6 + C_{14} H_5 KO_6, S_2 O_6 + 2aq).$$

Die Nitro-Anissäure wird beim Behandeln mit wasserfreier Schwefelsäure vollständig zersetzt.

St. Petersburg, den 30. November 1857.

---

2) Ann. d. Chem. u. Pharm. 103. 58.

(Aus dem *Bull. phys.-mathém. T. XVI. No. 19.*)

$\frac{18}{30}$ December 1857.

Ueber die Einwirkung des Chlorbenzoyls auf schwefelsaures Argent-Diammonium;

von A. ENGELHARDT.

Chlorbenzoyl wirkt sehr energisch auf schwefelsaures Argent-Diammonium [$S_2 O_8 (N_2 H_6 Ag)_2$]*): wenn man das trockene gepulverte Salz mit Chlorbenzoyl vermischt, so erfolgt nach einiger Zeit die Reaktion, unter Erhitzung und gleichzeitiger Entwickelung weisser Dämpfe.

Zur Untersuchung dieser Reaktion wurde ein Gemisch des trockenen Salzes $S_2 O_8 (N_2 H_6 Ag)_2$ mit Chlorbenzoyl einige Zeit sich selbst überlassen, und als die Reaktion begann, wurde das Kölbchen, in welchem sich des Gemisch befand, mit Wasser abgekühlt, damit die Temperatur des Gemisches nicht zu hoch gesteigert werde. Das dabei erhaltene Produkt wurde zuerst mit Aether und dann mit Wasser behandelt. Die ätherische Lösung gab, nach dem Verdampfen, einen krystallinischen Körper, welcher aus sehr schwacher Ammoniakflüssigkeit umkrystallisirt wurde. Der hiebei sich absetzende krystallinische Körper ist Benzamid.

Die wässrige Lösung enthält kein Silber, sofern Chlorbenzoyl im Ueberschuss angewandt wurde, enthält jedoch schwefelsaures Ammonium.

Der nach dem Behandeln mit Aether und Wasser zurückbleibende Körper ist reines Chlorsilber.

---

*) Schwefelsaures und Silberoxyd-Ammoniak, NH_3, $AgO + NH_3 SO_3$ nach Gmelin's Handbuch, 3. Aufl. III. Bd. S. 627.

4,77 Grm. schwefelsaures Argent-Diammonium gaben, beim Behandeln mit einem Ueberschuss von Chlorbenzoyl, 3,586 Grm. geschmolzenes Chlorsilber; der Berechnung zufolge musste 3,60 Grm. erhalten werden.

4,427 Grm. schwefelsaures Argent-Diammonium wurden mit Chlorbenzoyl behandelt und das erhaltene Produkt zuerst mit Aether und dann mit Wasser ausgezogen. Die wässrige Lösung, mit salpetersaurem Baryt präcipitirt, gab 2,563 Grm. schwefelsauren Baryt; der Berechnung zufolge musste 2,71 Grm. erhalten werden.

Die Reaktion, welche bei Einwirkung von Chlorbenzoyl auf schwefelsaures Argent-Diammonium vorgeht, kann folgendermassen ausgedrückt werden:

$$\underbrace{S_2\,O_8\,(N_2\,H_6\,Ag)_2}_{\text{Schwefels. Argent-Diammonium}} + \underbrace{2C_{14}\,H_5\,O_2\,Cl}_{\text{Chlorbenzoyl.}} = \underbrace{S_2\,O_8\,(NH_4)_2}_{\text{Schwefels. Ammoniak.}} + \underbrace{2NH_2\,(C_{14}\,H_5\,O_2)}_{\text{Benzamid.}} + 2AgCl.$$

Wenn man ein Gemisch von Chlorbenzoyl mit schwefelsaurem Argent-Diammonium erwärmt, so erfolgt die Reaktion äusserst stürmisch und man erhält dabei sehr wenig Benzamid; es bildet sich jedoch dabei Benzonitril, welches in diesem Falle wahrscheinlich in Folge der Einwirkung eines Ueberschusses von Chlorbenzoyl auf das sich bildende Benzamid entsteht, wobei, wie bekannt, Benzonitril und Benzoësäure erhalten wird.

Diese Einwirkung der Chlorverbindungen auf die Argent-Ammoniumsalze kann möglicherweise für den Fall nützlich sein, wenn man Amidverbindungen darzustellen wünscht, welche denjenigen Chlorverbindungen entsprechen, die auf Ammoniak nicht einwirken, jedoch auf Silbersalze ihre Wirkung äussern.

St. Petersburg, den 30. November 1857.

(Aus dem *Bull. phys.-mathém. T. XVI. No.* 19.)

$\frac{18}{30}$ December 1857.

Bemerkungen zur Frage über die mehratomigen Basen; von A. ENGELHARDT.

In der No. 54 des Chemischen Centralblatts von 1857, Seite 864, ist eine Bemerkung abgedruckt, welche besagt, dass meine in der Abhandlung über Metalloxyde[1]) ausgesprochene Ansicht schon früher von Gerhardt, in dessen *Traité de chimie organique* 1856. IV. 616. entwickelt worden sei.

Meine Ansicht über die Metalloxyde, welche ich mit den zwei- und dreiatomigen Alkoholen vergleiche, steht in Verbindung mit den Ansichten, welche ich in meiner Abhandlung über die Beziehungen der Aldehyde zu den zweiatomigen Alkoholen[1]) auseinandergesetzt habe. In dieser Abhandlung habe ich schon auf die Aehnlichkeit der wasserhaltigen Oxyde mit den Alkoholen und der wasserfreien Oxyde mit den Anhydriden derselben hingewiesen. Diese Ansicht sowohl als auch die Arbeit selbst, ist genau verknüpft mit den Arbeiten von Würtz, welcher den Begriff der zweiatomigen und dreiatomigen Alkohole entwickelte. Dieser Begriff ist nun aber wiederum eine Folge der schon früher von Gerhardt entwickelten Ansichten über die Alkohole und die Säuren.

Was nun meine Ansicht über die Metalloxyde und die Bemerkungen über die zweiatomigen und dreiatomigen Basen betrifft, welche Gerhardt in seinem *Traité de chimie organique* 1856 IV. 616 ausdrückt, so ist zu bemerken, dass obwohl wirklich zwischen ihnen einige Aehnlichkeit vorhanden ist. diese Aehnlichkeit sich jedoch nur auf das Einerlei

1) Bull. de l'Acad. de St.-Pétersbourg, XVI. 104.

der Ausdrucksweise und auf die Gleichheit einiger Formeln erstreckt, während in der Hauptsache unsere Ansichten verschieden sind. Die Ansicht Gerhardt's über die zweiatomigen und dreiatomigen Alkohole, wie sich dieses aus den von ihm gegebenen Formeln für die Schwefelcyan-Verbindungen (S. 708) und für Glycerin (S. 629 und 697) ergiebt ist gänzlich verschieden von der meinigen, welche ich von Würtz angenommen habe, und Gerhardt vergleicht durchaus nicht die Oxyde mit den zweiatomigen und dreiatomigen Alkoholen. Da nun endlich Gerhardt den Oxyden und den Chlorverbindungen dieselben Formeln giebt, so verbindet er augenscheinlich damit andere Begriffe, weil er gleichzeitig ganz andere, gleichsam erklärende Formeln giebt; so z. B. für Platinoxyd (S. 616) giebt er die Formel $O^4\left\{\begin{matrix}pt^2\\pt^2\end{matrix}\right.$ (worin $pt = {}^1/_2Pt$); für Eisenchlorid (S. 712) die Formel $Cl_3\left\{\begin{matrix}fe\\fe\\fe\end{matrix}\right.$ (worin $fe = {}^2/_3Fe$), während ich z. B. dem Eisenchlorid die Formel Cl_3Fe_2 gebe, worin Fe^2) ein unzertheilbares Radikal ist, das 3H substituirt, eben so wie im Glycerin $\left.\begin{matrix}C^6H^5\\H^3\end{matrix}\right\}O^6$, das Radikal C^6H^5 ein unzertheilbares ist, das 3H substituirt.

Eben so hat Würtz schon 1855[3]) das Glycerin und das Eisenoxyd zu den dreiatomigen Gruppen gerechnet, er gab aber dem Glycerin die Formel $\left.\begin{matrix}C^6H^5\\H^3\end{matrix}\right\}O^6$, nnd dem Eisenoxyd die Formel $3\left(\begin{matrix}fe\\fe\end{matrix}O^2\right)$, worin $fe = {}^2/_3Fe$. Nur Buff[4]), so viel ich weiss, hat einen Vergleich zwischen Glycerin und Thonerdehydrat gemacht, der mit den von mir entwickelten Ansichten im Einklange steht.

St. Petersburg, den 15. December 1857.

---

2) Bull. de l'Acad. de St.-Pétersbourg, XVI. 49.

3) Ann. de Chim. et de Phys. 44. 310.

4) Ann. d. Chem. u. Pharm. 100. 241.

(Aus dem *Bull. phys.-mathém. T. XVI. No. 19.*)

$\frac{12}{24}$ Februar 1858.

Ueber das ätherische Oel der Samen des Wasserschierlings (*Cicuta virosa*); von JULIUS TRAPP.

Die Samen der *Cicuta virosa*, im Herbst gesammelt und getrocknet, gaben bei der Destillation mit Wasser ein fast farbloses ätherisches Oel, welches dünnflüssig, leichter als Wasser, den Geruch und Geschmack des römischen Kümmelöls (*Oleum Cumini Cymini*) hatte. Aus 10 Pfd Samen wurden gegen 2 Unzen ätherisches Oel erhalten.

Die grosse Aehnlichkeit dieses Oels mit dem Römischkümmelöl veranlasste mich, eine kleine Quantität des ersteren mit einer konzentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natron, nach der Bertagninischen Methode *), zu behandeln. Schon nach wenigen Stunden begann das Gemisch milchig zu werden und nach etwa 12 Stunden gestand die ganze Mischung zu einer weissen krystallinischen Masse: es hatte sich die Natron Verbindung des Aldehyd's des *Cicuta*-Oels gebildet.

Die krystallinische Masse wurde von dem Ueberschuss des sauren schwefligsauren Natrons abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, zwischen Löschpapier gepresst und getrocknet. Das getrocknete Salz war schneeweiss, perlmutterglänzend, verwitterte an der Luft, bestand aus sehr voluminösen Schüppchen, roch nach Römischkümmelöl, löste sich nicht in kaltem Wasser, zersetzte sich aber beim Kochen mit Wasser, indem

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. LXXXV. p. 275.

sich ein weisses Pulver absetzte und die Flüssigkeit milchigtrübe blieb. In verdünntem Weingeist von 60% löste es sich beim Erwärmen vollständig und die Lösung erstarrte beim Erkalten zu einer Masse schuppiger Krystallblättchen. In absolutem Weingeist und in Aether ist die Verbindung wenig löslich

Um die Natronverbindung des *Cicuta*-Oels in grösserer Menge darzustellen, wurde die ganze Quantität des ätherischen Oels auf obige Weise mit frischbereiteter, sehr konzentrirter Lösung von saurem schwefligsaurem Natron behandelt, das Gemisch 2 Tage hindurch stehen gelassen, die gebildeten Krystalle vom Ueberschuss der schwefligsauren Natronlösung durch Filtration getrennt, gewaschen und zwischen Löschpapier scharf ausgepresst. Die Löschpapierstücke wurden alle sogleich in eine Retorte gelegt, mit Wasser übergossen und destillirt, um den Kohlenwasserstoff auf diese Weise zu erhalten, denn es gelang nicht, aus so geringer Menge des *Cicuta*-Oels, wie ich sie hatte, den Kohlenwasserstoff auf andere Art abzupressen. Uebrigens ist jene Art, d. h. die mit Oel getränkten Löschpapierstücke mit Wasser zu destilliren, eine sehr gute, da man den Kohlenwasserstoff bis auf den letzten Tropfen in der Vorlage erhält und nachher vom Wasser trennt.

Die ausgepresste krystallinische Masse der Natronverbindung wurde mehrere Male aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt, um sie rein zu erhalten.

0,5872 Grm. der lufttrockenen Substanz wurden geglüht, der Rückstand mit Schwefelsäure behandelt und nachher wiederholt mit kohlensaurem Ammoniak geglüht, bis das Gewicht konstant blieb. Es wurden 0,1571 Grm. schwefelsaures Natron erhalten, was in 100 Theilen 8,67% Natrium ausmacht.

Der gefundene Procent-Gehalt an Natrium deutet darauf hin, dass der analysirte Körper eine Verbindung des Cumin-Aldehyds mit saurem schwefligsaurem Natron ist, denn die Formel $C_{20}H_{15}NaS_2O_{10}$ verlangt 8,52 Natrium.

Um die Cuminsäure aus dieser Verbindung zu erhalten, fehlte es an Material; jedenfalls bleibt diese Arbeit, so wie eine spezielle Beschreibung derselben, bis auf Weiteres vorbehalten.

—

Das auf obige Weise abgepresste und aus dem Löschpapier abdestillirte Oel, von welchem etwa ½ Unze erhalten wurde, hat den Geruch des Cymén's aus dem Römisch kümmelöl. Es destillirt bei 176° C. über (wobei in das Oel kleine Stückchen von Platina gelegt wurden) und in der Retorte verblieb nur eine sehr geringe Menge eines braunen Rückstandes.

Das überdestillirte, ganz farblose und durchsichtige Oel wurde mit nordhauser Schwefelsäure behandelt, die erhaltene braune Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Bleioxyd neutralisirt. Der Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd wurde abfiltrirt und das dunkelgelbe Filtrat bis beinahe zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde in einer geringen Menge kochenden Wassers gelöst und die Lösung filtrirt Beim Erkalten krystallisirte das Bleisalz in Form von Blättchen, welche etwas gelblich gefärbt waren und wegen Mangel an Material nicht gereinigt werden konnten.

0,3579 Grm. dieses Bleisalzes, bei 123° C. getrocknet, gaben 0,1705 Grm. schwefelsaures Blei; dieses entspricht 0,116545 Grm. oder 32,56% Blei.

Das sulfocyménsaure Blei: $C_{20}\ H_{13}\ Pb\ S_2\ O_6$ enthält 32,74% Blei.

Die Mutterlauge von dem abgeschiedenen Bleisalze wurde mit Weingeist verdünnt, mit Schwefelsäure niedergeschlagen, filtrirt, mit kohlensaurem Baryt gesättigt, auf's Neue filtrirt und stark eingedampft. Beim Erkalten krystallisirte das Barytsalz in Form von Blättchen, welche mit Wasser gewaschen wurden.

0,4794 Grm. des bei 130° C. getrockneten Salzes, gaben 0,2018 Grm. schwefelsauren Baryt; dieses entspricht 0,118652 Grm. oder 24,75% Baryum.

Der sulfocyménsaure Baryt: $C_{20}H_{13}BaS_2O_6$ enthält 24,33% Baryum.

Aus Vorstehendem erfolgt, dass das von den Krystallen abgepresste Oel, Cymén ist, und dass das ätherische Oel der Samen des Wasserschierlings (*Cicuta virosa*) identisch mit dem Oele der Samen von Cuminum Cyminum ist.

—

Die fächrige Wurzel der *Cicuta virosa* wurde auf die verschiedenste Weise bearbeitet, um den giftig-wirkenden Bestandtheil derselben abzusondern, jedoch ist es bis jetzt nicht gelungen, ihn zu erhalten.

(Aus dem *Bull. phys.-mathém. T. XVI. No.* 19.)

$\frac{18}{30}$ Décembre 1857.

NOTICE SUR UN NOUVEAU GISEMENT DU MELLITE; PAR A. OUCHAKOF.

Dans une collection d'amateur à St.-Pétersbourg j'ai rencontré un minéral, étiqueté *realgar*, quoiqu'au premier coup d'oeil il était facile de se convaincre que ce minéral différait notablement du realgar.

En l'examinant attentivement à la loupe j'ai observé des petits crystaux en forme de prisme à base carrée, d'une couleur jaune-hyacinthe, semi-transparents, d'un éclat gras, disséminés sur un morceau de bois bitumineux très-fragile.

Par l'action du chalumeau ils deviennent noir, opaques et répandent une faible odeur empyreumatique. Le résidu de leur combustion sur le charbon, après avoir été mouillé par une goutte de nitrate de cobalt et de nouveau chauffé à la flamme extérieure du chalumeau, prit une couleur bleu-foncé: donc c'était de l'alumine.

Le minéral se dissout facilement dans de l'acide nitrique et dans la potasse caustique

La minime quantité du minéral disponible a empêché d'en faire une analyse plus détaillée; mais il n'y a pas de doute que c'est un *mellite* d'un gisement tout-à-fait nouveau, ce minéral n'ayant jamais été trouvé en Russie et rencontré seulement dans le Thuringe, à Luschitz en Bohème et à Walchov en Moravie. Ce fait m'a semblé donc mériter quelque attention.

Notre mellite a été trouvé dans la mine Dmitrievsk, puits de mine d'Aginsk (district de *Nertchinsk*) sur un morceau de bois bitumineux, couvert d'un enduit de sulfate de fer.

22 novembre 1857.

(Tiré du *Bull. phys.-mathém. T. XVI No. 19.*)

$\frac{4}{16}$ Februar 1858.

Ueber Manganerze in Transkaukasien; von H. ABICH.

Das Vorkommen umfangreicher Ablagerungen von Manganerzen von ausgezeichneter Reinheit und Güte im Kaukasus ist eine Erscheinung, die das wissenschaftliche und technische Interesse gleichmässig in Anspruch nimmt. Wenn auch der Grad des letztern von lokalen Bedingungen und Verhältnissen abhängig ist, so erscheint es doch angemessen die Thatsache wie ihre Modalität zur Kenntniss zu bringen, um es dem Unternehmungsgeiste zu erleichtern, den sehr wahrscheinlichen Werth jener Erze für eine Ausbeutung im grossen Maassstabe an Ort und Stelle näher zu prüfen, welcher durchaus keine natürlichen Schwierigkeiten im Wege stehen. Meine Aufgabe beschränkt sich somit hier allein darauf, die Oertlichkeit mit den Erscheinungen, welche sie darbietet, zu schildern und die Schlussfolgen, welche sich hieran knüpfen, zu berühren.

Die Ablagerungen, des Manganerzes, welche im Kaukasus von Belang sind, finden sich in dem imerethinischen Kreise Sazeretlo [1]) und zeigen durch die geognostischen Verhältnisse, von welchen sie abhängen, dass ihre Bildung innerhalb der Tertiairzeit erfolgt sein muss. — Zur Begründung einer Vorstellung von der physikalischen Natur jenes Kreises mit dem geognostischen Bestande der ihn wesentlich charakterisirenden Formationen bemerke ich Folgendes:

1) In der georgischen Geographie Argoueth und Satschkheidzo. Vide Brosset, «Description géographique de la Géorgie», p. 985.

Die flachen Wölbungen der Systeme von Pyranga und Licki, oder des meskischen Gebirges, sind von mir T. IX, No. 1, 2, 3 des Bullet. in ihrer physikalischen und klimatologischen Bedeutung als trennende Höhen zwischen Karthalinien und Imerethien bereits näher angedeutet worden. Sie bilden die östliche und südliche Begränzung des Kreises Sazeretlo; die nördliche wird durch die mit alpinen Kalkhöhen 5800 Fuss aufsteigende Vorkette des Kaukasus vermittelt, welche das von Ost nach West gerichtete Hochthal von Radscha von dem imerethinischen Tieflande scheidet. Das Innere dieses Raumes, den das Durchschnittsverhältniss seiner in verschiedenen Richtungen entwickelten Randgebirge rhomboidal gestaltet, dehnt sich mit einer mässigen Abdachung gegen Südwesten als flach eingesenktes Bassin aus, dessen diagonale von Nordost nach Südwest gerichtete Achse durch das Flussthal der Qwirila bezeichnet wird. Der grössere Theil dieses flachen Bassin, wird von einer sehr mächtigen Tertiairformation eingenommen, deren biologische Charaktere den geognostischen Horizont der miocenen Tertiairbecken von Volhynien und Podolien andeuten. Diese Ablagerungen ruhen in der südöstlichen Hälfte des Bassins theils unmittelbar auf dem Urgranite und verwandten Gesteinen, welche den Hauptkern des meskischen Gebirges bilden, theils auf verschiedenen Gliedern der Kreideformation, und in der nordwestlichen Hälfte, auf der rechten Seite der Qwirila, fast ausschliesslich nur auf den letzteren. Eine geognostische Schilderung der secundären Ablagerungen und Bildungen Sazeretlos, deren grösserer Theil in die Klasse eigenthümlicher vorzugsweise klastischer [2]) Gebilde gehört, welche gleichzeitige eruptive und sedimentaire Thätigkeiten der Natur, namentlich in der älteren Hälfte der Kreideperiode in Transkaukasien hervorgebracht haben, würde an diesem Orte zu weit

2) Der Werth der erweiterten Nomenclatur, welche Friedrich Naumann in seinem musterhaften Lehrbuche der Geologie (in zwei Bänden 1854) dem immer dringender gewordenen Bedürfnisse der Wissenschaft in eben so scharf als geistvoll distinguirender Weise angepasst hat, wird die Anwendung dieser und anderer bis jetzt noch weniger geläufigen Bezeichnungen motiviren.

führen. Nothwendig dagegen erscheint es für den Zweck dieser Mittheilungen, etwas näher auf die geognostische Natur der Tertiairformation einzugehen, wie sich dieselbe auf dem genannten Gebiete über dem Urgebirge und der Kreide darstellt. — Eine genaue Darstellung der successiven Aufeinanderfolge der Schichten, welche dieser Periode angehören, wird in Sazeretlo dadurch erschwert, dass plutonische Durchbrüche bis in die jüngste Zeit der Tertiairzeit abwechselnd thätig gewesen sind, die Ruhe regelmässig fortschreitender Ablagerungen zu stören und lokale Dislokationen des vorhandenen Schichtenbaues zu bewirken. Eben deshalb ist mir auch innerhalb des in Rede stehenden Gebietes keine Stelle bekannt geworden, wo sämmtliche an verschiedenen Lokalitäten beobachtete tertiaire Formationstheile übersichtlich zu einem Ganzen verbunden erschienen.

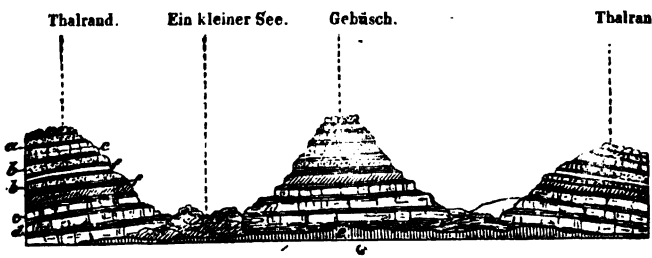
Im Allgemeinen sind hier eine obere und eine untere Abtheilung zu unterscheiden. Die obere wird gebildet durch eine wahre Strandformation, an welcher gelbe und graue, bald thonige, bald sandsteinartige Schichten im Wechsel mit ähnlich gefärbten, mehr Kalksubstanz aufnehmenden Bänken von wirklichem Meeres- und Muschelsand Theil nehmen, die zuletzt in lehmige, quaternaire oder Diluvialbildungen übergehen. Die Muscheln, welche in dieser Abtheilung in grosser Häufigkeit und in ganzen Schwärmen bestimmter Species ein und desselben Genus erscheinen, gehören vorzugsweise der Klasse der Acephalen an, sind meistentheils wohl erhalten und bewahren zum Theil noch ihren ursprünglichen Emailglanz. Die untere Abtheilung umfasst Schichten, die sich von den vorhergehenden am Bestimmtesten durch grössere Härte und Festigkeit auszeichnen. Es sind zum Theil wahre Molassen, die thonige Sandsteine, Schiefer und Mergel, ganz besonders aber Kalkbildungen in mächtiger Aufeinanderfolge zeigen und das Tertiairgebirge von Sazeretlo vorherrschend zusammensetzen. Diese kalkreiche Gruppe umfasst dichte kreideähnliche Flötze mit wenigen Versteinerungen, mitunter aber auch vollständig in Muschelkalkstein aufgehend, ferner foraminiferenreiche oolitische Bildungen, die auch körniger Meereskalk genannt werden könnten und end-

lich von Kieselsubstanz durchdrungene cavernöse Schichten, die den Charakter eines Kieselkalkes oder *calcaire meulier* annehmen. In Verbindung mit den letzteren finden sich lokale Ablagerungen von bedeutender Ausdehnung, die fast gänzlich aus Kieselsubstanz bestehen. Der Habitus dieser Massen ist eigenthümlich. Die Kieselsubstanz hat sich schichtenförmig abgelagert, aber sie bildet kein völlig compactes Continuum, vielmehr erscheint die Felsart auf dem Bruche als eine netzförmige Anhäufung von schichtenförmigen Lagen, welche nicht selten durch kleine horizontale Zwischenräume von einander getrennt sind, deren Oberfläche eine kiesligkalkige, von Eisenocker gefärbte Rinde überzieht. Die Kieselsubstanz zeigt lebhaften Fettglanz und nähert sich wohl in einzelnen Lagen dem weissen Halbopal, geht aber eben so häufig in die matte Varietät über, welche die Kieselabsätze gewisser Quellen charakterisirt. Bemerkenswerth ist es, dass überall in Sazeretlo wo, wie am Abhange des Gebirges nach Kutais hinunter, eine Auflagerung dieser kalk- und kieselreichen Tertiairschichten auf die Senonschichten der Kreide wahrzunehmen ist, durchaus keine scharfe Trennung zwischen beiden Formationen statt findet. Vielmehr scheint ein allmähliger Uebergang die eine mit der andern zu verbinden Diesen Uebergang vermittelt indessen eine in diesem Falle niemals fehlende Ablagerung von lockeren, bald Grünsand ähnlichen, bald thonigen, immer aber kalkreichen Schichten, die wenige und schwer erkennbare Versteinerungen führen. Die obersten Glieder der Kreideformation bestehen in dieser Gegend aus einem tufartigen, wenig festen Kalksteine, der eine ungewöhnliche Menge von roth, braun und gelbgefärbten Feuersteinknollen in ganzen Blöcken einschliesst, welche durch Zerstörung des Kalkes isolirt am Fusse des Gebirges zu kleinen Hügelstrecken aufgehäuft gefunden werden. Diese petrographischen Verhältnisse tragen nicht wenig dazu bei die Gränze zwischen beiden Formationen grösstentheils völlig zu verschleiern An die Stelle detaillirter Schilderungen, die nur durch eine genaue Kritik der paläontologischen Charaktere der einzelnen Schichten einen Werth erhalten würden, die ich hier nicht bezwecke,

will ich in Bezug auf die angedeutete obere Abtheilung der Tertiairformation in Sazeretlo das Profil einer recht interessanten Lokalität setzen, wo ich diejenigen Glieder der Periode, welche nach meinem Dafürhalten die jüngsten sind, in dem *maximo* ihrer absoluten Erhebung über das Meeresniveau angetroffen habe. Die Oertlichkeit befindet sich auf dem hohen aber flachen Rande des von dem Qwirilathale an gegen Osten mit plateauartiger Entwickelung allmählig ansteigenden östlichen Theiles des Bassin von Sazeretlo, dicht bei dem Dorfe Bachiotti, drei Werst nordwestlich von der einem Basaltkegel ähnlich aufsteigenden Granitkuppe Gorasdziri auf dem rechten Thalrande der Dziroula.

Das Verhältniss ist um so anziehender, weil es sich in Form eines kleinen aber äusserst regelmässigen Erhebungsthales orographisch auf das Zierlichste darstellt, dessen Entstehung höchst wahrscheinlich durch das Empordrängen derselben pyroxenführenden Gesteine vermittelt worden ist, welche den unterliegenden Granit an vielen Stellen durchsetzt haben. Der folgende Holzschnitt versinnlicht den geognostischen Bau dieses Erhebungsthales, wie ihn ein rechtwinklig auf seine Längenachse gerichteter Querschnitt blosslegen würde. Die absolute Höhe dieser Wölbung nach meiner Messung von 2890 par. Fuss dürfte zugleich der mittlern Höhe des Granitplateau von Sazeretlo ziemlich genau entsprechen.

Der Durchschnitt folgt der Richtung von SO. nach NW.
Die Erhebungsachse liegt N. 30° O.



a röthlich lehmige Schichten, die allmälig in einen grauen, thonig-schiefrigen Meeressand mit unkenntlichen Muschelfragmenten übergehen;

b) graue, thonig-schiefrige Schichten ohne Versteinerungen;

c) gelblich kalkige Sandsteine erfüllt mit Versteinerungen, *Cardium protractum* Eichw. *Astarte pusilla*, *Lucina*. Die in Sazeretlo nicht seltenen Cetaceenreste gehören diesen Schichten an;

d) thonige Sandsteine, sehr locker und von bedeutender Mächtigkeit mit vielen Versteinerungen: kleine Panopoeen, Lucinen, Cythereen, etc.;

e) kalkigsandige, hellgelbliche Schichten, ganz erfüllt mit kleinen Astarten, Lucinen und Venusarten;

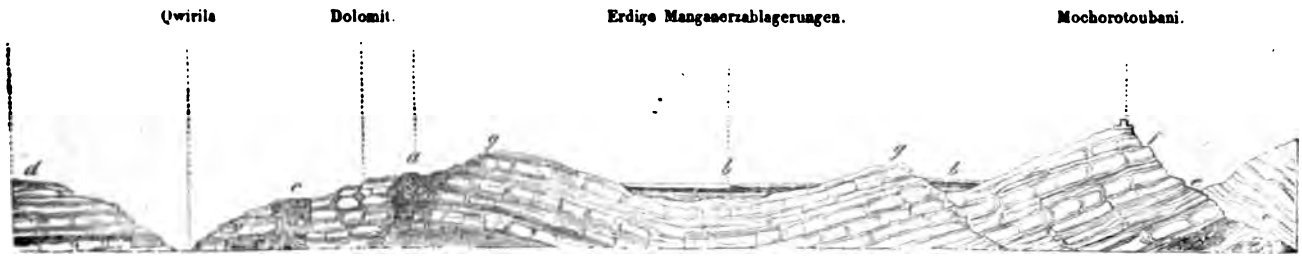
f) graue, kalkige, dünne Schichten, eingeschlossen in den versteinerungsleeren Schiefern mit wohlerhaltenen Schaalen von *Cytherea chione*, *Venus*, *Trochus*, *Corbula*, *Solen*, *Dentalium*, *Serpula* etc.

Mit Bezugnahme auf das zuvor über die geognostischen Verhältnisse der unteren Abtheilung der Tertiairformation in Sazeretlo Angedeutete, wende ich mich nun zu derjenigen Lokalität in der nordwestlichen Hälfte von Sazeretlo, wo das Eintreten der Manganerze einen wichtigen Aufschluss über die Art und Weise giebt, wie eine metallische Formation von bedeutendem Umfange in die Ablagerungen aus der Gruppe der vorerwähnten kiesligkalkigen Bildungen geführt worden ist. Die Verhältnisse, um welche es sich hier handelt, finden sich auf der Höhe der rechten Seite des Qwirilathales auf dem Wege von Kwa-Tzikhé nach Satschkheré.

Mächtige dem geognostischen Horizonte des oberen Neocomien angehörige Kalkbildungen und gleichen Horizontes mit denen, die auf den Plateauhöhen zwischen Radscha und Imerethien *Caprotina anomia*, *Crioceras Duvallii*, und ohnweit Kutais *Ancyloceras Matheronianus*, *Exogyra subsinuata Lem.* etc. einschliessen, erstrecken sich in terrassenförmigen Absätzen von denselben abwärts und dehnen sich, das Becken von Sazeretlo mit flachen Wölbungen quer durchsetzend, bis zur Dziroula aus. Im langen aber nur mässig tiefen Felsenthale durchströmt die Qwirila die beinahe horizontal gelagerten Glieder dieser Kalkformation und empfängt auf dieser Erstreckung von der rechten Seite mehrere Zuflüsse, die ihren Ursprung auf den Radschinischen Kalkhöhen nehmen. Diese

Zuflüsse, unter welchen die Djiatura und Djroudschula die bedeutendsten sind, durchschneiden auf ihrem beschleunigten Laufe in tiefen Thalschluchten über die ausgedehnten und zerstückelten Abhänge des Gebirges die thonigen und sandigen Schichten einer umfangreich entwickelten Trümmerporphyrformation, welche durch später eingedrungene Pyroxen und Labrador führende Eruptivgesteine mit den auflagernden jüngeren Kreidebildungen vielfach gestört und zerrüttet worden ist. Die an Corallen und Crinoidenresten reichen dichten Kalksteine des Qwirilathales nehmen hier häufig eine zerfressene und cavernöse Beschaffenheit an; die organischen Einschlüsse werden undeutlich, verschwinden ganz und das Gestein gewinnt mitunter auf grössere und geringere Erstreckung völlig dolomitartige Beschaffenheit. Das Erscheinen grosser und verzweigter höhlenartiger Ausbreitungen tritt mit diesen morphologischen Umwandlungen in einen beachtenswerthen Zusammenhang und verleiht dem Qwirilathale in diesem Theile Sazeretlos romantische Züge, die sich unter anderen in den troglodytischen Constructionen des Felsenklosters von Mghwimé besonders interessant ausprägen. Zwischen den Dörfern Nawardzeth und Djiatura lagern auf den cavernösen Kalken der vorerwähnten Natur, die nach unten in das normale Gestein des korallenreichen Neocomienkalk übergehen, theils die obere Kreide und theils ein eigenthümliches Formationsganzes, in welchem bedeutende Schichten von lehmigem, grobem Quarzsand, von Thonen und erdigem Manganerz mit den bereits früher bezeichneten Kieselbildungen abwechseln, sich gegenseitig durchdringen und nach oben von lokalen Kieselkalkablagerungen bedeckt werden.

Das Manganerzvorkommen an der Qwirila.



a, **Manganerzconcretionen**; *b*) **Ablagerungen von erdigem Manganerz und kieselreicher Kalkmergel**; *c*) **pyroxenführendes Eruptivgestein und Trümmerporphyr**; *d*) **Tertiairschichten**; *e*) **thonige Schiefer und Sandsteinbildungen**; *f*) **Neocomienkalke**; *g*) **Senonbildungen.**

An dem Vereinigungspunkte der Djiatura und der Qwirila, vom Grunde des Thales zum hohen Rande desselben emporsteigend, sieht man den lehmigen Boden, der die von Kalktrümmern überstürzten Gehänge bedeckt und das Culturland darstellt, plötzlich eine dunkelbraune und bald eine schwarze Färbung annehmen. Immer mehr verstärkt sich die letztere bis zu Stellen, wo dunkelschwarze, körnigbröcklige Massen sich zwischen sonderbar geformten Kalkbildungen an die Oberfläche drängen. Der Kalkstein zeigt sich, wo er mit diesen schwarzen Massen in Berührung tritt, in einen dunkelgrauen, violetten, feinkörnigen Marmor verwandelt, der von weissen grobkörnigen Kalkspathschnüren durchzogen wird und viele mit kaffebrauner Substanz erfüllte Drusenräume besitzt. Sporadisch ist der Kalk auch vollständig in eine weisse grobkörnige und grossblättrige Marmorvarietät verwandelt, und es besitzen dann diese Massen mitunter eine Struktur, die an die Erscheinungen der Kugelbasalte erinnert Es sind diese sphärisch-elliptischen Bildungen aus krystallinischen Prismen zusammengesetzt, die keilförmig von einem gemeinsamen Mittelpunkte auslaufende Krystallbündel darstellen, auch wahre Kalkspathnieren und polysphärische Concretionen schneeweisser Krystallmassen bilden.

Das Manganerz, auf das Innigste mit diesen Kalkbildungen verwachsen, ist in unförmlichen nierenförmigen Massen eines Gemenges aus Pyrolusit und Psylomelan von dichtem und feinkörnigem Gefüge ausgeschieden. Auf mattem Bruche zeigt dasselbe mitunter einen schwachen metallischen Glanz und enthält viele kleine Drusenräume, die mit äusserst kleinen Krystallbildungen bedeckt sind, welche die Form des Pyrolusit mit der kurzen geradeabgestumpften prismatischen Gestalt verrathen. Diese festen concretionirten Massen sind von thonigerdigen Umhüllungen derselben mineralogischen Natur umschlossen, so weit sie der Oberfläche genähert liegen. Es ergiebt sich aus diesen Andeutungen, dass es sich hier um die Ausgangspunkte von wahren Erzstöcken handelt, die mit grösseren Tiefen in Verbindung stehen, als meine Untersuchungen zu ermitteln im Stande waren. Der weitere Verfolg dieses sonderbaren stock-

förmigen Erzvorkommens richtete sich von den hügelförmigen Protuberanzen längs der Thalränder der Qwirila und der Djiatura waldeinwärts auf die ununterbrochene Verbindung, in welcher diese massigen Erzpartieen sich mit den erwähnten lagerförmig ausgebreiteten gleichartigen Anhäufungen von mehr thonigerdiger Beschaffenheit befinden. Es zeigte sich, dass diese letzteren eine sehr grosse Verbreitungssphäre besitzen und dass sie einen bedeutenden lokalen Antheil an der Bildung der Tertiairablagerungen nehmen, welche mit ihren sandigen und thonigen Kieselkalken überall die flachen und beckenartigen Vertiefungen des secundairen Untergrundes ausfüllen. Auf eine Entfernung von 6—8 Werst erscheint ein bedeutender Theil der flachen Räume des Bassins von Sazeretlo, besonders zwischen den Thälern der Dziroula und Djiatura, durch diese kieselreichen Ablagerungen nivellirt. Die lagerförmigen Ausbreitungen des erdigen Manganerzes scheinen ihren grössten Umfang am Djroudschula- und Djiaturathale zu besitzen und gewinnen mitunter die Mächtigkeit von mehreren Fussen. Auch das erdige, dunkelbraune Manganerz schliesst viele kleine sphärische Concretionen der festeren schwarzen Varietät ein. Sie gleichen schwarzen Eisenkieseln und finden sich in grosser Menge in den Alluvionen aller grösseren und kleineren Thäler, welche von den Radschinischen Gränzhöhen herab in das Qwirilathal treten, bis nahe vor Satschkheré. Der technische Werth der hier erörterten Erze ist natürlich ein verschiedener. Das schwarze und dicht concretionirte Erz enthält nach den im Laboratorio des hiesigen Kaiserl. Bergcorps angestellten Untersuchungen 76,8% reines Manganhyperoxyd (MnO_2)[3]). Vergleichende Untersuchungen, welche aus dem praktischen Gesichtspunkte im Laboratorium der freien Apotheke zu Tiflis angestellt worden sind, haben gezeigt, dass diese von Manganoxydhydrat freien Erze in Bezug auf den Sauerstoffgehalt und die zur Verwerthung desselben nöthigen Säurequantitäten zu den reichsten und besten ihrer im

3) Отчетъ о занятіяхъ лабораторіи департамента горныхъ и соляныхъ дѣлъ за годъ 1852, стр. 11.

Handel vorkommenden Gattung gehören. Die Güte der erdigen Varietäten hängt von dem Grade der Beimengung von thonigen und erdigen Elementen ab und ist nach der verschiedenen dunkeln Färbung zu beurtheilen. Auch der grössere Theil dieser Erze entspricht noch den Anforderungen technischer Brauchbarkeit. Das braune, erdige Manganerz, welches im Rhein- und Lahnthale z. B. in Spalten und Klüften des paläozoischen Terrains vorkommt und in der Gegenwart zu einem lebhaften Bergbau Veranlassung giebt, steht meinem Dafürhalten gemäss, dem erdigen Manganerze von Sazeretlo bei Weitem nach, auch besitzt es eine viel weniger dunkle Färbung. Jedenfalls sind es indessen die schwarzen Varietäten des kaukasischen Erzes, auf welche sich die Aufmerksamkeit vorzüglich zu richten hat; und Falls die von mir vorausgesetzte stockförmige Natur ihres Erscheinens an der Djiatura sich bestätigt, würde der Abbau desselben alle Chancen eines guten Erfolges für sich haben.

Die lagerförmige Ausbreitung der braunen, erdigen Manganerze in ihrer Verbindung mit thonigsandigen Schichten und Kieselabsätzen macht die Voraussetzung einer hier wirksam gewesenen hydrochemischen Aktion zur Nothwendigkeit, dagegen bedingt die räumliche Correlation der schwarzen, stockförmig anstehenden Manganerze und der in Marmor verwandelten, mit Mangan imprägnirten Kalksteine eines jener höheren Probleme der Geologie, für dessen Lösung die Erfahrungen der experimentirenden Chemie allein nicht ausreichen. Mit Rücksicht auf das Pyroxen führende Eruptivgestein, welches in der Nähe der schwarzen Manganerze (*a*) den veränderten Kalkstein durchbricht, läge es, gebräuchlicher Vorstellungsweise zu Folge, allerdings nahe, das Mangan in dem Gesteine als präexistirend vorauszusetzen und die Zersetzung des letzteren etwa auf das Mitwirken von Kohlensäure oder anderen Gasen als Träger dienender Thermen zu basiren. Die Ausscheidung auf diesem Wege entstandenen Manganoxyds unter dem Einflusse des benachbarten Kalkes, so wie die Umwandlung des ersteren in Hyperoxyd würde somit eine ganz einfache, dem Kreise unserer che-

mischen Erfahrungen conforme Erklärung finden können. Diese Auslegung berücksichtigt aber nur die eine Seite der Erscheinung und lässt die wichtigere Beziehung unberührt, in welcher dieselbe zu den stratigraphischen und geologischen Verhältnissen der nächsten Umgebung steht, die, wie sie hier vorliegen, nur durch Vulkanität im weiteren Sinne bewirkt werden konnten.

Die durchgreifende Umwandlung des Kalksteins in Dolomit, das Auftreten des Eruptivgesteins in demselben, so wie die nahe Verbindung des Manganhyperoxyds mit dem letzteren sind unzertrennlich mit einander verbundene Erscheinungen. Die ihnen gemeinsame Ursache kann nicht ausserhalb in später hinzugetretenen Agentien gesucht werden; sie muss in der Tiefe liegen und identisch sein mit derjenigen welche die Hebungen und die von denselben abhängigen Dislokationen ganzer Gebirgstheile bedingte, denn überall zeigen sich im Gebiete der letzteren analoge Erscheinungen, die den Gedanken an Emanationen auf den durch die Hebung entstandenen Längsspalten hervorrufen müssen. Bei diesen an Hebungsphänomene geknüpften Gesteinsmetamorphosen, die im Gegensatz zu den exogenen Umsatzprodukten hydrochemischer Dialyse wohl als endogen zu bezeichnen wären, scheinen erhöhete Temperatur und durch Druck zurückgehaltenes Wasser wesentlich mitgewirkt zu haben. Die Mehrzahl der Phänomene, welche diese Ansicht in das Auge fasst, die mit Scherer[4]), Durocher[5]) und Elie de Beaumont[6]) eine Auflösung von Wasser selbst in den feurigflüssigen Massen des Erdinneren für wahrscheinlich hält, spricht dafür, dass bei den Durchbruchsphänomenen eruptiv auftretender Gebilde früherer Perioden, d. h. derjenigen welche dem Eintritte der Epoche der Basalt- und Lavaformation vorangingen, das Wasser weniger in Dampfgestalt, als in flüssiger Form thätig war und als Träger von Salzen mit metallischer, erdiger und alkalischer Basis in den

4) Bulletin de la société géologique T. IV, p. 468, février 1847.
5) Ibidem, p. 1019.
6) Ibidem, p. 1312.

Gebirgsspalten aufstieg. In dem Sinne dieser Vorstellung würden Kiesel-, Mangan-, Eisen-, und Magnesiaeruptionen erlaubte Ausdrücke und das eigentliche Wesen vieler wichtigen geologisch-problematischen Bildungen und Erscheinungen damit wahrscheinlich naturgemäss bezeichnet sein. In den Kreis solcher Probleme gehören z. B: die von kohlensauren Eisenoxydul und Kalkerde so oft durchdrungenen und dann stets an Eisenoxyd reichen Mandelsteine von palagonitartiger, Wasser in chemischer Bindung enthaltender Grundmasse, in ihrer unmittelbaren Berührung mit magnesiareichen Felsarten der Serpentin- und Ophitreihe; ferner die mit dem Auftreten der letzteren verknüpften Gyps- und Steinsalzbildungen[7]) als wahre Gebirgsarten. Auch die metamorphischen Umbildungen der Kalksteine in ihrer Verbindung mit Steinsalz, Gyps und Rauchwacke auf gewissen Linien gehören hieher, wie sie z. B in dem lichtvollen Memoir von Brunner[8]) in ihren nahen Beziehungen zu den Hebungsverhältnissen der Stockhornkette nachgewiesen worden, ohne daselbst an bestimmte Formationen gebunden zu sein; so wie auch die gangförmigen Dolomitbildungen im dichten magnesiaarmen Kalkstein, welche unter anderen in dem Kalkgebirge zwischen Salerno und Capri sehr häufig vorkommen[9]).

Das Vorkommen der Manganerze in Sazeretlo somit als eine metallische Emanation auffassend, die dem Ganzen einer Reihe von Eruptivphänomenen angehört, für welche ich dem Sinne des Vorstehenden gemäss die genetische Dependenz von einer nahe vorhergegangenen oder gleichzeitigen im kaukasischen Gebirges keinesweges plötzlich, sondern wahrscheinlich in langsamer Dauer statt gefundenen Hebung annehme, halte ich es für wahrscheinlich, dass die bergmännische Forschung an den Stellen, wo das Manganerz in

7) Elie de Beaumont: «Explication de la carte géologique de la France», T. II, p. 95.

8) Brunner von Wattenwyl: «Geognostische Beschreibung der Gebirgsmasse des Stockhorns» aus den Denkschriften der allgemeinen schweizerischen Gesellschaft für Naturwissenschaften, 1837.

9) Abich: «Ueber die Natur und den Zusammenhang der vulkanischen Bildungen in Unter- und Mittel-Italien», p. IV, Anhang.

reinen Massen sich empordrängt, nach der Tiefe fortsetzende Erzstöcke antreffen wird.

Ich motivire die Berechtigung zu einer solchen Auffassung noch beispielsweise durch Anführung einer anderen, etwas entfernteren Lokalität, wo ich die genetische Dependenz einer Manganerzinjection von den Durchbrüchen der Tertiärzeit angehörender Eruptivgesteine in äusserst klarer und deutlicher Weise beobchtet habe. Wenn man auf dem Wege von Djoulfa 2530 F. engl. nach Tabriz die Terrassen der devonischen und durch *Fusulina sphaerica* charakterisirten Bergkalkschichten mit den ihnen auflagernden Hippuritenkalken (*Hippur. organisano*) bei Gerger überstiegen und durch das in Bezug auf ihr geologisches Alter noch problematische Kalkbildungen quer durchschneidende Felsenthal von Duzdéreh die Hochebene von Airandehili 5267 F. engl. erreicht hat, welche als eine wahre plateauartige Einsenkung im paläozoischen Terrain zu betrachten ist, so wird bald ein Schauplatz von eigenthümlichen alabasterähnlichen Marmorbildungen erreicht, welche besonders in ihrer nicht seltenen Verbindung mit grossen isolirten, conischen aus Marmorschichten bestehenden Hügeln, die noch heute die Ausgangspunkte kalkabsetzender Quellen bilden, der Geologie der Hochebenen Nordpersiens charakteristische Züge verleihen. In grosser Häufigkeit sieht man an den Abhängen der Höhenzüge, welche die Hochebene gegen Osten begränzen und in natürlichen Profilen einen äusserst zerrütteten, von mehr als einer Erhebungsrichtung influirten Schichtenbau blosslegen, scharfe Felsrücken von rostbrauner Färbung auslaufen und als riffartige Erhöhungen halbinsel- und inselartig in die Ebene treten. Es sind feste gangförmige Massen thonreicher Felsit-, Labrador- und Oligoklasporphyre, welche in unmittelbarer geognostischer Verbindung mit dunkelfarbigen, eisenreichen Conglomeraten auftreten, in welchen das reine Eisenoxyd sich bisweilen gangartig als rother Glaskopf ausscheidet. Nicht selten erscheint die Färbung dieser Massen schwärzlich und dann sind sie völlig von Manganoxyden bedeckt; der Eisengehalt tritt zurück. Zwischen dem Karavanserai von Khoulagou-Khan 5283 und Marand 4861 engl. F. gehen diese

rostbraunen Eruptivgebilde mit einer besonderen Mächtigkeit zwischen den dunkelgrauen paläozoischen Kalkbildungen zu Tage, die in ausgedehnter Hügelentwickelung Theile der Ebene durchsetzen. Nahe dem flachen Flussbette des Asamtschai, wo die thonigen und eisenreichen Porphyre mit den dunkelen Conglomeraten eine besonders mächtige Entwickelung gewinnen, sieht man zusammenhängende, mitunter ganz horizontale Bergkalkschichten wie die Reste einer geborstenen Wölbung aus dem Boden emporragen. Alle diese Kalke haben einer epigenetischen Umwandlung unterlegen, und sind auf das Innigste von krystallinischblättrigem Manganit und erdigem mitunter auch metallischglänzendem Pyrolusit durch zogen. Das Erz durchsetzt als Ausfüllungsmasse des feinsten Geäders zartester Risse den Kalkstein hier stellenweis nach allen Richtungen und häuft sich als gangförmige, derbe Ausfüllungsmasse auf kavernösen, kleinen Spaltenbildungen. Die selten neben den Erzschnüren fehlenden eckigen Drusenräume sind mit schwacher, kieselsinterartiger Rinde und auch häufig mit kleinen Quarzkrystallen bekleidet. Die stärkere Anhäufung des Erzes fällt mit der vermehrten brekzienartigen Beschaffenheit des metamorphisirten Kalksteins zusammen und findet entschieden in dem Scheitelpunkte der flachen Wölbungen der emporgehobenen Kalkbildung statt. Der schwarzbraune Porphyr mit seinen erzreichen, wackenartigen Trümmern und Zersetzungsprodukten steht aber in unmittelbarer Nähe an und kann als das eigentliche *agens*, welches jene Wölbungen und in Folge derselben die Metallinjectionen bewirkte, keinen Augenblick zweifelhaft bleiben.

Die Richtigkeit dieser Schlussfolgen findet ganz besonders auch auf das im Kaukasus überaus häufige Vorkommen der reinen Eisenoxyde und eisenoxydreichen, thonigen Brekzien eine Anwendung, welche ihren Sitz so oft in der Contacts zone zwischen den porphyrartigen wie auch den Labrador und Pyroxen führenden Eruptivgesteinen der jüngeren Perioden und den Sedimentgesteinen haben, welche von jenen durchsetzt werden. Mit der Absicht an einem anderen Orte auf die Eisenerze im Kaukasus umständlich zurückzukommen, will ich hier noch Einiges über eine durch Terrainverhält-

niese und künstliche Nachhülfe günstig entblösste Stelle bemerken, wo die Anzeichen von Manganerz-Injectionen im trialethischen Gebirge in einer dem Vorangegangenen völlig entsprechenden Weise und zwar als Saalbenderscheinungen eines Eruptivgesteins ohne Anspruch auf technische Bedeutung zu erkennen sind.

Das trialethische Gebirge als die natürliche Gränze zwischen dem mittleren und unteren Karthalinien betrachtet, bildet die ansehnliche von Ost nach West gerichtete Terrainerhebung zwischen 62°28′ und 61°6′ Länge, welche mit tiefen Thaleinschnitten bei Tiflis beginnend, gegen Norden dem Kurathale zugewendet, steil abfällt und in allmähliger Abdachung nach Süden gesenkt, in den Distrikten Kziis-Krami und Alghetiskewi des eigentlichen Georgiens, einem hügligen Hochlande mit flachen, terrassenförmigen Absätzen Entstehung giebt. Mit allmähligem Ansteigen gegen Westen schliesst sich dieses Hochland durch die Ebene von Zalka 4980 unmittelbar an das höhere Plateau von Djawaketi, dem heutigen Akalkalaki 5510 und Tschyldir an, auf welchem umfangreiche Systeme erloschener Vulkane sich nach Richtungen gruppiren, welche diejenige der trialethischen Züge schräg durchschneiden. Das gesammte Hochland von Trialethi hat an den vulkanischen Bewegungen und Eruptivprocessen Theil genommen, welche von jenen westlichen Plateaugebieten von Djawaketi in grossem Maassstabe ausgingen. Zahlreiche aber niedrige Parallelzüge der trialethischen Hauptkette, deren Richtung durch die Lage der Kammhöhe Ardjewan 9045 und Didgori genau von O. nach W. bezeichnet ist, wurden von den Durchbrüchen mannigfaltiger Felsit- und Feldspathporphyre, gegen das Ende der secundairen Periode gebildet. Oligoklas- und Labradorporphyre, quarzreiche Trachytporphyre und basaltähnliche Dolerite folgten innerhalb der Tertiairperiode denselben Richtungen und traten auf gangförmigen Spalten hervor, deren Wirkungen das Hochland in seiner ganzen Länge öffneten. Auch doleritische Laven sind innerhalb dieses Systems ostwestlich gerichteter Höhenzüge aus flachen, elliptischen Krateren getreten. Ihre Massen breiteten sich zwischen den Längenzügen der älte-

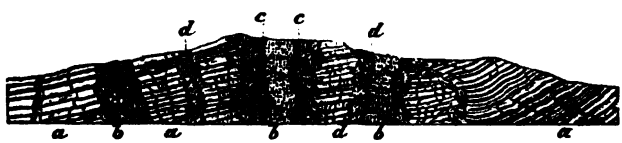
ren krystallinischen Eruptivgesteine aus und gelangten, vorhandenen Unterbrechungen in denselben folgend, zu der karthalinischen Ebene. Auch die Längenthäler, durch welche die beiden das Hochland entwässernden Hauptflüsse ihren Lauf zum Kur nahmen, folgen den durch jene Verhältnisse vorgeschriebenen Richtungen. Die Kzia, der heutige Kram, deren Quellen in dem äussersten nordwestlichen Winkel liegen, den die Ardjewankette mit dem vulkanischen Randgebirge des Akalkalaki-Plateau bildet, lässt im tief einschneidenden Thale unterhalb des Dolorit-Plateau von Zalka die eigentliche Basis der thrialethischen Erhebung erkennen. Ein flach aber mächtig entwickeltes Formationsganzes von Granit, Quarzporphyr, Eurit und dunklen, schiefrigen Gesteinen zusammengesetzt, tritt hier zu Tage, von einer bedeutenden Schichtengruppe gröberer und feinerer Trümmerbildungen von Felsit- und Quarzporphyr-Natur überlagert.

Dunkelgefärbte, kalkreiche Sandsteine und bräunliche Mergel, welche *Gryphaea columba*, *Inoceramus concentricus* und Astarten einschliessen, gehören der unteren Abtheilung dieser Gruppe an, die obere nicht minder beträchtliche wird gebildet von kieselreichen und lichtgefärbten pelitischen Massen, hellen, lagerförmig ausgebreiteten Quarzporphyren und deren Trümmersandsteinen, die das Liegende der oberen, weissen, mergeligen Kreide bezeichnen. Das Flussthal des Algheti, der in den südlichen Abhängen der Didgorikette 6260 F. entspringt, ist vorzugsweise in den älteren eocenen, Kohlenspuren führenden Bildungen einer mächtigen Formation hier fast ausschliesslich klastisch eruptiver Gesteine der Nummulitengruppe eingesenkt. Die Inoceramenkalke des hohen Thalrandes der Kzia sind in der Tiefe des Alghetithales die älteren Bildungen. Dagegen gewinnt dieselbe Formation durch *Inoceramus Cuvieri*, *Ananchites ovatus* und *Galerites* bezeichnet, inmitten der Porphyr- und Doleriterhebungen auf dem Hochgebiete eine sehr bedeutende und selbstständige Entwickelung, welches zwischen beiden Flüssen den Distrikt Kziis-Khrami der georgischen Geographen begreift.

Die dislocirenden und epigenischen Einflüsse, welche das Kreidegebirge hier in Folge der häufigen Durchbruchs-

phänomene quarziger Porphyre und Dolerite erlitten hat, sind in dieser interessanten Gegend nicht selten in lehrreicher Weise zu beobachten.

In der Nähe der heutigen Militaircolonie Бѣлый Ключъ 4110 F. M. H.. wo ein mächtiger Lavastrom von porösem Dolerit von den bewaldeten Höhen Bedeni (6000 Fuss) mit schlackiger Oberfläche sich über die Hochebene ausbreitet und in abwärts gerichteter Erstreckung den flachen Hochrücken von Tsinsqaro bedeckt, war die Aufmerksamkeit auf die Gewinnung eines piperinartigen Trümmergebildes gerichtet, welches am Abhange eines Kreidehügels zu Tage geht. Die Eröffnung eines Steinbruchs an dieser Stelle lieferte der technischen Anwendung eine der Puzzolane verwandte, grobkörnige, thonigkalkige Erde, welche der Zone eines allmähligen Ueberganges der bräunlich gefärbten Conglomeratbildung (*d*) in die O. 30° S. streichenden Kreidemergel (*a*) angehört. Eine petrographische mit dem Conglomerat übereinstimmende Felsart (*b*) durchsetzt die Schichten von *a* gangförmig in der Richtung von O. nach W., wird jedoch durch eine kieselreiche mitunter jaspisartige Zwischenmasse von dunkelbrauner Färbung *c* von ihm getrennt. Den Haupttheil dieser Masse bildet erdiges Manganerz, welches sich als verkittende Substanz des thonigen Contactsprodukts ganz nach Analogie der Erzgänge saalbandartig zu dem krystallinischen Ganggestein verhält, in welchem durchaus jede sichtbare Beimengung von Manganerz fehlt.



a) Kreidekalk-Mergel; *b*) Trachytporphyr und Conglomerat; *c*) kieselreiches, grösstentheils Manganerz enthaltendes Saalbandgestein; *d*) braungefärbtes Conglomerat von *b*.

Das Ensemble der hier vorliegenden Erscheinungen belehrt deutlich über die Bildung von Spalten und das Phänomen ihrer Ausfüllung, als Resultat eines und desselben

Bildungsaktes, der hier entschieden mit dem Durchbruch des Trachytporphys zusammenfiel.

Auch hier musste das Mangan in einer flüssigen Lösung sich aus derselben Spalte emporgedrängt haben, durch welche der Porphyr in das Kreideterrain geführt wurde; denn auf der saalbandartigen Zone ist ein Theil der präexistiren den Kreide verschwunden und erscheint gewissermassen aufgelöst in der das Trachytporphyr-Conglomerat caementirenden manganreichen Grundmasse; durch pseudomorphische Thätigkeit hat somit eine partielle Substitution des Kalkes durch Kieselerde auf beiden Seiten des Ganges statt gehabt.

Wie sehr aber dieser Durchbruch mit Hebungserscheinungen zusammenhing, welche die heutige orographische Gliederung von Thrialethi und Alghetiskewi innerhalb der Tertiairperiode ausbildeten, wird aus dem Zusammenhange deutlich, in welchem das gangförmig auftretende Gestein (*b*) sich mit einem bewaldeten aus gleicher Felsart gebildeten Bergrücken befindet, der von der Kosakenstation bei Бѣлый Ключъ in derselben Richtung von O. nach W., also genau parallel mit der Hauptkette des Gebirges fortsetzt. Noch wichtiger wird die geologische Bedeutung desselben Gesteins aber erst in weiterer östlicher Fortsetzung jenseits des Alghetithals, wo der Durchbruch von lichten Trachytporphyren und deren Conglomeraten in den Bergen von Birtwissi ein völlig isolirt stehendes Erhebungsthal hervorgebracht hat, welches vermöge seiner eigenthümlichen und grossartigen orographischen Entwickelung zu den ausgezeichnetesten Naturmerkwürdigkeiten in Karthalinien gehört.

Es schien mir zweckmässig, die vorstehenden Thatsachen nicht als Notizen anzudeuten, sondern dieselben in ihrem Zusammenhange ausführlich zu entwickeln, weil es sich hier um eine der nicht selten vorkommenden geologischen Erscheinungen von technischem Interesse handelt, deren praktische Bedeutung wesentlich von der Natur des Entstehungsgesetzes abhängt, welches derselben zu Grunde gelegt wird. Die betrachteten Beispiele des Manganerzvorkommens in Transkaukasien sind vorzugsweise geeignet

für die Richtigkeit der Vorstellung zu sprechen, welche die Entstehung metallischer Gänge überhaupt von Emanationen ableitet, die entweder in Form mineralischer Lösung oder in Dampfgestalt statt fanden. Diese Vorstellung nimmt mit Werner an, dass das Wasser kraft seiner, die freieste Entwickelung der chemischen Affinitäten begünstigenden Eigenschaft zur Ausscheidung der Mineralsubstanzen wesentlich beigetragen hat, und dass Gebirgsspalten unter Einfluss der Dämpfe und des Wassers als Gänge ausgefüllt werden konnten, aber sie zieht aus den hier durchaus maassgebenden geologischen Nebenerscheinungen die Schlüsse, dass dieser Process nicht in Folge exogener Gesteinszersetzungen durch von oben nach unten eindringende Lösungen hervorgebracht worden, und dass sehr viele von den an der Oberfläche lagerförmig oder nesterartig angehäuften metallischen Verbindungen ursprünglich aus dem Inneren der Erde, theils durch mineralische Gewässer, theils durch Dämpfe emporgetrieben worden sind. Diese Verbindungen wurden entweder in den Spalten selbst vollständig ausgeschieden durch welche die Emanationen wirkten, oder es gelangten der endogenen Epigenie entgehende Theile in die Wirkungssphäre oberflächlicher Gewässer und wurden zuletzt aus diesen mit mehr oder minder veränderter Natur ihrer Grundmischung abgesetzt[10]). Das Vorkommen des zuerst besprochenen Manganerzes in Imerethien liefert ein sehr klares Beispiel eines solchen in der Natur so häufig vokommenden Falles. Die nahen Beziehungen zwischen der stockförmigen aus dem veränderten Kalke in der unmittelbaren Nähe des Porphyr hervorragenden Erzmasse und dem horizontal ausgebreiteten erdigen Manganerze lassen das Verhältniss zwischen Ursache und Wirkung hier klarer erkennen, als es bei analogen Manganerzablagerungen wie z. B. bei denen der Fall ist, welche in so merkwürdiger Weise an die erzreiche Arkose gebunden sind, die im Lie-

10) Voir « Sur la dolomitisation des calcaires autour de Stolberg (Bas. Eifel) par A. Gaudry». Bullet. de la soc. géol. T. VIII, p. 105.

genden der Juraformation das granitische Centralplateau von Frankreich umhüllt[11]).

Die gangförmigen Injectionen der dichten Manganerze auf dem Plateau von Azerbeidjan in den Zwischenräumen und feinen Spaltungen einer aufgetriebenen und zersprengten Wölbung paläozischer dolomitisirter Kalkschichten sind in der That nur als die Resultate eines Processes verständlich, der in den vulkanischen Sublimationen der Gegenwart seine Analogieen hat. Daubrée leitete dieselben Bedingungen ein durch welche Eisenglanz und oktaedrisches Eisenerz noch jetzt häufig und in bedeutenden Quantitäten an Austrittsstellen flüssiger Laven, z. B. am Vesuv, abgesetzt werden und erhielt den von Haidinger als Hausmannit $MnO + 2MnO_3$ unterschiedenen schwarzen Braunstein Werner's aus Manganchlorür mit Wasserdämpfen in der Rothglühhitze krystallisirt. Dieselben metallischen Verbindungen, welche hier durch mineralisirende Dämpfe gebildet wurden, erscheinen nun wie an so vielen Orten so auch in der oben erwähnten Arkose und in den durch Pseudomorphose ihrer Muscheln in Eisenglanz berühmten Liasschichten zwischen dem Morvan und der Côte d'Or als Erzlager ausgeschieden[12]). Dass auch dieser völlig verschiedene und jedenfalls durch flüssige Lösung unterstützte Bildungsprocess endogen gewesen und ursprünglich durch vulkanische Reaction bedingt worden ist, scheint durch die engen Beziehungen der Gleichartigkeit bewiesen, welche zwischen den krystallinischen, in jener Arkose verbreiteten Stoffen und solchen statt finden, die den unterliegenden Granit gangförmig durchsetzt haben. Sehr bezeichnend ist es in dem Sinne dieser Vorstellung, dass in dem Maasse als die Juraschichten und die Arkose sich von dem Granit entfernen, auch überall die Erze verschwinden und die Arkose allmählig in gewöhnlichen Sandstein übergeht.

Das Abhängigkeitsverhältniss zwischen metallischen Gängen

---

11) Elie de Beaumont: «Explication de la carte géologique de la France», T. II, p. 297, 651 und 670.

12) Elie de Beaumont, l. c. p. 300.

und metallführenden Lagern, wie es sich in den angeführten Beispielen von Eisenoxyden in Frankreich und Manganerzen in Imerethien zeigt, findet unter anderen auch für die Kupfererze im Permischen Terrain, am Fusse des Ural, für die Kupferschiefer in Thüringen, wie für die oberflächlichen Ablagerungen des Bleiglanzes und des Galmei im nördlichen Deutschland eine Anwendung.

Die in dem Vorstehenden berührten Thatsachen sprechen dafür wie sehr die geologischen Beobachtungen überall der Theorie vorauseilen und wie bedingt die Gränzen sind, welche der Chemie für die Erklärung geologischer Probleme überhaupt zugestanden werden können. Die Unzulässigkeit solcher Erklärungen, sobald sie den Gesetzen der analytischen Chemie zuwider laufen, ist nicht minder gewiss als der Nachtheil einseitiger Verallgemeinerung der Schlussfolgen aus chemischen Analysen wenn sie bei näherer Prüfung durch das Wesen der geologischen Verhältnisse selbst widerlegt werden, die allein den Stoff zur Arbeit im Laboratorio zu liefern und die theoretische Anwendung der Resultate zu controliren haben.

(Aus dem *Bull. phys.-mathém. T. XVI.* No. 20.)

$\frac{17}{29}$ Janvier 1858.

Tremblement de terre observé à Tébriz en septembre 1856, notices physiques et géographiques de M. KHANYKOF sur l'Azerbeidjan, communiquées par H. ABICH.

(Avec trois planches.)

Dans une lettre datée de Nihmet-Abad, près de Tébriz, le 9 août 1856, M. Khanykof a communiqué à l'Académie des sciences une série d'observations physiques relatives à un tremblement de terre survenu à Tébriz le 22 septembre v. st., dont on a pu mesurer la direction et l'intensité à l'aide du seïsmomètre à mercure, inventé par Cacciatore, à Palerme, décrit et figuré par feu Frédéric Hoffmann [1]).

Les notices sont accompagnées d'un dessin de l'état de l'instrument après le tremblement et d'un exposé graphique des moments dynamiques indiqués par les déversements du mercure de l'instrument, et calculés par M. Khanykof. L'ensemble de ces données se rapporte à une esquisse topographique de la contrée ébranlée. Pl. II.

La lettre renfermant encore une série d'autres sujets, d'intérêt géographique et géologique à la fois, je crois m'acquitter d'un devoir en communiquant ladite relation, non sans distribuer sous plusieurs catégories les différentes matières traitées dans la lettre de M. Khanykof. — C'est ainsi que je partagerai mon sujet en deux parties: 1° Observations sur

1) Poggend. Ann. T. XXIV, p. 62.

le tremblement de terre du 22 septembre; 2° Données physico-géographiques.

1° Observations sur le tremblement de terre, faites à Tébriz, le 22 septembre 1856.

A $7^h 49'$ après midi, le 22 septembre v. st., une forte secousse de tremblement fut ressentie à Tébriz. Le jour du tremblement les chiffres suivants ont été consignés dans le registre de l'observatoire météorologique fondé et dirigé par M. Khanykof, à Tébriz:

	Psychromètres.		Baromètre.	
Heures.	Therm. sec.	Th. hum.	Colonne de merc.	Temp. R°.
7 a. m.	2,9	1,9	514,00	6,5
9 » »	4,3	3,4	514,00	7,3
11 » »	7,2	6,7	513,40	6,1
1 p. m.	10,1	6,2	512,20	6,2
3 » »	9,8	5,7	512,40	6,4
5 » »	8,0	4,9	512,10	6,5
7 » »	7,3	3,8	511,80	6,3
9 » »	7,5	4,4	512,00	6,8

Immédiatement après le tremblement de terre les mêmes instruments indiquaient:

7,6	5,3	511,80	6,5

Il résulte de ces données, que le tremblement de terre n'a eu aucune influence visible sur la marche régulière de la température, de l'humidité et de la pression de l'air. La secousse semblait être verticale de bas en haut, et elle a été suivie presque immédiatement d'une autre, moins sensible, qui n'était pour ainsi dire qu'une répercussion de la première.

Le dessin 2, Pl. I, représente exactement la distribution relative du mercure dans le seïsmomètre immédiatement après les deux secousses. Comme la forme et la capacité des enfoncements coniques qui entourent le récipient central de mercure du seïsmomètre sont sensiblement les mêmes, M. Khanykof a cru qu'on pourrait considérer les diamètres des flaques de

mercure qui s'y sont formées par suite de la secousse comme proportionnels aux intensités des composantes de la secousse elle-même; il les a exactement mesurées et a fait représenter graphiquement dans la figure 4 la direction et la mesure de l'intensité de la résultante; pour la secousse, l'angle de cette direction est E 23°16′ N, et pour la répercussion O 31°12′ S. Les diamètres effectifs des flaques de mercure de l'instrument sont 0,13, 0,62, 0,77 etc. pouces anglais. Ces valeurs, se rapportant dans le dessin à une échelle arbitraire*), l'expression pour l'intensité de la secousse sera 200 lignes et celle de la répercussion 128 lignes. La carte (Pl. II) fait voir, que le terrain secoué était limité par une ligne elliptique, dont le grand axe avait à-peu-près la direction de la résultante de la secousse observée à Tébriz, et le petit axe correspondait à la direction où la secousse a été le plus forte. M. Khanykof a tout lieu de croire que ces données sont exactes; elles ont été recueillies par des hommes envoyés exprès de Tébriz, sans perte de temps, dans différentes directions, pourvus de notes par écrit, concernant les renseignements qu'ils seraient à même de réunir.

Le 22 juillet de l'année 1856, $12^h\,41'$ de la nuit, une forte secousse a été ressentie sur la plaine de Tébriz, dans la direction de NNE à SSO, accompagnée d'un bruit souterrain. Les thermomètres et le baromètre ont marqué, le 21 juillet 1856 vieux style, comme il suit:

Heures.	Th. sec.	Th. hum.	Baromètre.	Temp. R°.	État du ciel.
7 a. m.	8,6	6,6	496,90	12,5	N très faible.
1 p. m.	14,1	9,7	496,30	13,0	E faible.
9 » »	9,3	6,5	497,10	13,4	Calme;
le 22 juillet, immédiatement après la secousse					
	7,9	6,1	507,50	13,0	Calme nuag.

A Tébriz la secousse était moins forte, de manière que le mercure du seïsmomètre ne s'était pas répandu. Il n'y a pas de renseignements sur l'étendue de la secousse à l'o-

*) La longueur des lignes que l'on voit dans la fig. 4 de la Pl. I est prise arbitrairement.

rient, mais au nord, de même qu'à l'ouest, elle avait presque la même étendue que celle de l'année passée[2]); car on l'a encore ressentie à Néhend, mais on ne l'a plus observée à Ali-Chah. Cette constance des limites du terrain secoué mérite certainement quelque attention.

2° Données physico-géographiques.

M. Khanykof, accompagné de l'ingénieur topographe de l'état-major de Tiflis, M. Jarinof, se dirigea pendant l'été de 1856 vers le lac d'Ourmiah. Il visita les îles qui s'y trouvent, en fit dresser les plans et exécuta un sondage soigné entre le bord oriental du lac et le petit archipel en question. Les résultats de ces deux opérations se trouvent exposés dans la carte Pl. III. Par ce travail nos connaissances sur la nature physique de ce bassin salé remarquable sont notablement corrigées et augmentées.

La levée du groupe d'îles fait voir, que leurs axes longitudinaux suivent une direction de l'est à l'ouest. Ce fait établit un désaccord complet avec le tracé du même groupe sur la carte de Monteith, où toutes les îles sont alignées du sud au nord. On peut douter que cet officier ait dessiné l'archipel pendant sa fameuse navigation sur le lac. — M. Khanykof, l'un des rares Européens qui aient visité ces îles, trouve qu'elles se composent uniquement d'une roche calcaire, espèce de marbre jaunâtre à ciment parfois cristallin, presque entièrement formé de débris marins et contenant un grand nombre d'échinides, de zoophytes et de foraminifères. Cette roche, par rapport à sa nature minéralogique, très voisine de certains calcaires du groupe de la craie blanche, est un calcaire très pur, dont j'ai trouvé la composition chimique comme il suit:

Carbonate de chaux . .	98,16
» » magnésie	1,44
Oxyde de fer	0,40
	100

2) Bull. phys.-math. T. XIV.

Il n'est pas sans intérêt de savoir que par cette composition le calcaire des îles du lac d'Ourmiah se rapproche beaucoup du célèbre marbre semi-transparent d'Azerbeidjan, qui affecte la nature de l'albâtre. Les vastes dépôts que ce marbre forme dans les plaines de la Perse septentrionale sont les produits incontestables de sources minerales, dont l'activité a dû être des plus énergiques dans l'époque quaternaire. D'après les recherches du géologue américain Hitchcock, le marbre superbe qui abonde par exemple dans la plaine de Schéramen et Dachghésan, entre le lac d'Ourmiah et l'extrémité occidentale du système trachytique du Sahänd, a la composition suivante:

Carbonate de chaux	95,74
» » magnésie	1,33
» » protoxyde de fer	2,93
	100

Bon nombre de fossiles, dont ce calcaire est empâté, s'y trouvent dans un état de conservation parfaite. Parmi ces derniers, qui furent rapportés par M. Khanykof des îles du lac d'Ourmiah et du delta du Tantavi et du Djagataï, tant isolés qu'enclavés encore dans la roche, j'ai pu distinguer et déterminer les suivantes: de grandes valves d'huitres appartenant aux espèces *O. Virletti* Desh., *O. excavata* Desh., *O. lamellosa* Bro., *Pecten benedictus* Lam., *P. flabelliformis*, *P. simplex* Mich., *Spondylus bifrons* Münst., *Halyotis Philberti Marc.*, *Clypeaster altus*, *Clypeaster crassicostatus affin.*, *Echinolampas complanatus n. sp.*, *Astrea Guettardi* Defr., *A. Ellisiana* Defr., *A. Defrancii. Mln. Edw.*, *Porites dendroidea n. sp.*, *Phyllocenia Archiaci? Cellepora gracilis* Münst., *Ceriopora palmata* d'Orb., *Ceriopora anomala n. sp.*, *Polytrema spongiosa* d'Orb., *Diastopora gemmifera n sp.*, *Membranipora fenestrata* Eichw[3]). A en juger d'après ces fossiles, le calcaire des îles du lac d'Ourmiah rentre donc parfaitement dans l'horizon des dépôts de la molasse moyenne ou du terrain falunien d'Orb., du bassin méditerranéen; il est identique avec les roches appelées

3) Ueber das Steinsalz und seine geologische Stellung im russischen Arménien. Abich's Memoiren.

par M. Marcel de Serres calcaire moëllon, et partage plusieurs caractères palaeontologiques du Leithakalk des géologues autrichiens.

La découverte de cette roche sur le plateau élevé de l'Azerbeidjan a une importance géologique particulière d'autant plus grande, qu'elle nous a fait connaître l'étendue orientale d'une large bande de calcaires miocènes d'âge falunien, démontrée actuellement sur un espace de 48° long. compris entre l'empire de Maroc, la Grèce et le lac d'Ourmiah. Les calcaires de cette bande suivent en Afrique la direction du soulèvement des grandes Alpes E. 17 à 18 N., en y représentant le littoral de la mer tertiaire, bordé dans toute son étendue par des matières éruptives, et accompagné de beaucoup de mines métalliques, de gypse, de sel gemme et d'une série de lacs salés remarquables, élevés de plusieurs centaines de mètres au-dessus de la mer, entre la province de Constantine et l'empire de Maroc[4]). En partant de la presqu'île grecque et de l'île de Candie le calcaire falunien, après un long intervalle, se fait voir de nouveau en Asie-Mineure et forme sur les plateaux élevés de la Cilicie-Trachée et de la Cappadoce un vaste domaine miocène, hérissé de récifs polypiers, qui se trouvent sous la même latitude avec des roches d'une même nature en Azerbeidjan[5]). Dans toute l'étendue de cette bande des conglomérats de grès et de marnes ferrugineuses, d'un rouge fauve, s'appuyent contre le calcaire ou le superposent. Assez développée dans l'Azerbeidjan, cette formation de conglomérats et de grès rouges, dont les dépôts forment un trait physique des plus caractéristiques de la haute plaine de Tébriz, gagne aussi un développement puissant dans les chaînes de montagnes qui bordent le lac d'Our-

4) M. Renou, «Géologie de l'Algérie», in-4° avec cartes et coupes; Paris 1848, — «Aperçu sur la constitution géognostique de l'Algérie,» — «Ann. des mines,» 4 Sér. Vol. IV, p. 521, — «Histoire des progrès de la géologie, par d'Archiac,» T. II, p. 1008, et Deshayes, «Expédition de Morée,» T. III, p. 123 etc.

5) Voyez la carte géologique de l'Europe par Dumont, 1857, et Tchikhatchef: «Sur les dépôts sédimentaires de l'Asie-Mineure.» Bull. de la soc. géol. de France, T. VII, p. 415, 2me série.

miah vers l'ouest et le nord. Un échantillon d'une arcose qui fait partie de ces grès, au voisinage de la ville d'Ourmiah, renferme les empreintes d'un *Pecten varius*[6]). Ces empreintes confirment l'opinion qui coordonne la formation arénacée et marneuse superposée au calcaire miocène des îles du lac, à l'horizon des étages subappennins. Sur la carte Pl. III le calcaire susdit, à échinodermes, à zoophytes et à foraminifères, est colorié en jaune (*a*); la couleur rougeâtre (*b*) indique un terrain qui se compose d'un mélange de marnes tertiaires remaniées et de produits diluviens[7]), pénétrés de muriate de soude et d'autres sels, dont les efflorescences recouvrent les bords plats du lac d'une large croûte solide pendant la saison chaude. Les sondages que M. Khanykof a exécutés entre le bord oriental du lac et l'île de Koujoundaghi consistent en 24 mesures, échelonnées sur une distance de 14 verstes. Le maximum de la profondeur de l'eau salée s'est trouvé de ce côté seulement de 16 pieds, résultat qui confirme d'une manière satisfaisante les données du colonel Monteith sur la profondeur moyenne dans la région méridionale du lac. Quant à la nature physique de celui-ci, M. Khanykof fait encore les observations suivantes: «Je ne sais si depuis Strabon les eaux du lac ont perdu une partie de leur nature corrosive; mais je puis Vous certifier que ni moi, ni le docteur Barthélémy qui m'a accompagné, nous n'avons rien éprouvé de semblable à ce que rapporte le géographe grec, bien que nous nous soyons baignés plusieurs fois dans le lac. Les eaux en sont très salées; Vous le savez mieux qu'un autre, mais il n'est pas exact de dire, que cette salaison empêche toute espèce de développement de la vie végétale ou animale dans ses eaux.

6) Le *pecten varius* se trouve également dans la liste des fossiles des terrains tertiaires des environs d'Alger, chez de Verneuil, Bull. de la société géologique de France, T. XI, p. 75. 1840.

7) A défaut de renseignements positifs sur la nature géognostique du terrain qui forme les bords orientaux du lac entre Koubatlou et Chichévan, ce terrain se trouve subordonné à la couleur No. 6, quoiqu'il soit très probable que le calcaire (*a*) y apparaisse au jour, en combinaison avec d'autres roches plus âgées encore.

Pour ce qui concerne la première j'observerai, que tous les bords du lac au sud, au nord, à l'ouest et à l'est, sont couverts de monceaux de boue séchée que les Persans appellent *Kafi deria* (écume de mer), et qui, comme j'ai pu m'en convaincre, en laissant un morceau pour quelques heures dans de l'eau douce, contiennent: 1° un détritus d'une espèce d'algue; 2° beaucoup de sel; 3° de l'argile. Les Persans croient que ce sont des excréments des flammants qui vivent en très grande association près des îles et aux embouchures des rivières qui se jettent au sud dans le lac. Pour la vie animale, confinée aux embouchures de ces cours d'eau, elle est prouvée selon moi par la présence de ces oiseaux et des pélicans qui y doivent trouver leur nourriture. La grande masse de scorpions, qui grouillent sous toutes les pierres les plus rapprochées de l'eau du lac, dans une terre humide et fortement détrempée par les eaux salées, est un autre fait biologique, qui mérite l'attention des naturalistes. Le niveau du lac est, comme Vous le savez, dans sa période de baisse; on croyait qu'après le printemps pluvieux que nous avons eu, et après l'abondance des neiges de l'hiver passé, ce niveau commencerait à s'élever, et en vérité il est monté d'à-peu-près cinq pouces anglais, mais depuis on m'a dit que les eaux ont baissé et sont revenues à leur niveau de l'année passée. M. Spasky m'écrit de Bakou que le même phénomène y a été observé pour la mer Caspienne.» Ayant eu connaissance de la découverte d'ossements fossiles dans les environs de Maragha, M. Khanykof s'est rendu sur les lieux, où il a fait les observations suivantes: «Tout près de Maragha, entre cette ville et le mamelon où se trouvait jadis le fameux observatoire de Nahir-ed-Din Toussi, astronome de Houlagou-Khan, s'élève un tertre où, l'année passée, en creusant la terre, on a découvert quelques os pétrifiés, qui frappèrent les Persans par leurs dimensions considérables, et qu'ils attribuèrent à une génération de géants. Me trouvant dernièrement à Maragha, je fis faire des fouilles plus étendues qui firent connaître la présence de vastes dépôts d'ossements. — Quoique le terrain qui enclave ces débris soit un tuf ponceux et argileux,

très mou, l'état de décomposition des ossements est tel qu'il n'est possible de les extraire de leur gîte qu'en fragments. J'ai choisi les meilleurs échantillons et je tâcherai de Vous les faire transmettre en bon état.»

Ces échantillons n'arrivèrent à St.-Pétersbourg qu'en morceaux. Malgré la réussite du collage pour reproduire les gros os des pachydermes, des ruminants et des solipèdes qu'ils avaient formés, il était impossible d'arriver à une opinion positive sur les espèces auxquelles ces restes de quadrupèdes pouvaient appartenir. Heureusement la collection renfermait plusieurs fragments de mâchoires, garnies de dents bien conservées, dont quelques-unes avaient une grande ressemblance avec celles de l'*equus hemionus* ou Dchigghitaï de la Mongolie, d'autres appartenaient évidemment au genre *Cervus* Il y avait donc des caractères positifs de l'âge quaternaire des ossements de Maragha.

Dans une autre partie de sa lettre M. Khanykof discute les opérations exécutées par lui pour déterminer la hauteur absolue de la cime du Savalan, près d'Ardébil, en y ajoutant encore quelques données sur la nature physique de celle-ci.

«Vous savez que déjà en 1853 j'ai fait l'ascension du Savalan; un fort rhumatisme au pied m'a empêché de monter sur la cime même, mais le topographe Jarinof, en arrière duquel je suis resté, à portée de vue, y est monté, et à 1^h après midi, le 7 octobre 1853, le baromètre a marqué 337,50 demi-lign. angl. à —4°1 C. de température du mercure et à — 6°0 C. de température extérieure. A Tiflis, en ce moment, le baromètre marquait 572.82 demi-lign. angl., à 18°0 R. de température du mercure, et 19°7 R. de température extérieure. Ou bien, réduisant le tout aux millimètres et à la température centigrade, nous aurons:

	Bar.	Therm. de Bar.	Therm. libre.
Cime du Savalan	437,91	0°0 C.	— 6°0 C.
Tiflis	727,48	22,5	+ 24,63

Ce qui étant calculé par les tables de Delcros et réduit à la mer, donne pour la hauteur absolue du Savalan 4177,3

mètres = 15205,3 pieds anglais. Le mauvais temps, qui régnait alors sur la cime, n'a pas permis à M. Jarinof d'y faire une seconde observation, de manière que le mercure de son baromètre n'a pas même eu le temps de prendre la température de l'air extérieur, puis l'éloignement du point où l'on a fait les observations correspondantes m'a fait désirer de réitérer cette mesure, projet que j'ai mis à exécution cette année. Comme je n'avais qu'un seul baromètre, j'ai préféré le laisser à Nihmet-Abad, où l'on faisait, pendant tout le temps, qu'a duré mon voyage, des observations d'heure en heure pendant toute la journée. Moi-même j'ai emporté avec moi un hypsomètre de Regnault, confectionné par Fastre, No. 547, dont j'ai vérifié moi-même la valeur du degré, en le comparant au baromètre à Tébriz et à Nihmet-Abad, et j'ai trouvé

à Tébriz	322,0 hyps. No. 547	=	95°465 C.
à Nihmet-Abad	308,8 » » »	=	94,542
	13,2 » » »	=	0,923

donc 1° hyps. No. 547 = 0°069.

«Donc Vous voyez que mon hypsomètre me donnait directement 1,20 mm., et comme le degré se laissait facilement diviser à l'oeil en cinq parties, il me donnait 0,2 mm.: donc il était tout aussi sensible que le baromètre.

«Le 28 août n. st. à 11^h avant midi j'ai été sur la cime du Savalan, avec M. Seidlitz et M Dirck Cornick, jeune Anglais décédé il y a une semaine. Le temps était magnifique. Au bord du lac qui embellit tant la cime, à 11^h 30′ après midi, l'eau a bouilli à 180°9 de l'hyps. No. 547; le thermomètre sec était à 2°9 C. et le thermomètre humide à — 1°3 C. Les degrés de l'hypsomètre réduits aux degrés centigrades seront 85°729, ce qui par la table de Regnault correspond à 445,59 mm. de pression barométrique. A Nihmet-Abad le baromètre, dans le même instant, réduit à zéro, corrigé pour la capillarité et exprimé en millimètres, marquait 627,83 mm. La latitude de Nihmet-Abad est 38°0, celle du Savalan est 38°16, et j'ai accepté comme latitude moyenne

38°; ces données, calculées par la table de Delcros, donnaient pour la hauteur du Savalan au-dessus de Nihmet-Abad, 2883,2 mètres. Pour calculer la hauteur de Nihmet-Abad au-dessus de celle de l'observatoire météorologique de Tiflis, j'ai profité des observations qui ont été publiées dans le Caucase, depuis le 22 août jusqu'au 1er septembre inclusivement, ce qui m'a donné dix hauteurs pour les observations de 7^h et dix pour les observations de 1^h après midi. La moyenne des premières (à 7^h) est 1214,5 mètres et celle des secondes 1248,1. La moyenne générale est donc 1231,4 mètres = 4040,00 pieds angl. Ainsi la hauteur du Savalan au-dessus de l'observatoire de Tiflis sera 4114,6 mètres = 13499 pieds angl.; en y ajoutant 1500 p. a., hauteur absolue de l'observatoire de Tiflis, nous aurons pour la hauteur absolue du Savalan 14,999 p. a. ou bien simplement 15000 p. a., résultat qui diffère du précédent de 205 p. a., différence minime si l'on observe que le premier nombre a été obtenu par une observation correspondante, faite à une si grande distance. Mon prédécesseur anglais sur la cîme du Savalan, le capitaine d'infanterie de Madras, Shee, a trouvé en 1826 ou 1827 (la date n'est pas indiquée par Monteith) que l'eau a bouilli près du tombeau du saint, un peu plus bas que les bords du lac, à 188° Fahr. = 86°67, différence que je ne puis m'expliquer que par la méthode vicieuse, qui était alors en usage parmi les Anglais, de plonger le thermomètre dans l'eau bouillante même.

«Cette température de l'eau bouillante correspond à une pression barométrique de 462,26 mm.; la température extérieure, à l'ombre du tombeau, observée par M. Shee, était zéro. La date précise de cette ascension m'est inconnue, mais elle ne pouvait avoir eu lieu qu'en été, et l'ayant comparée à la moyenne de l'été à Tiflis, dans l'ancien observatoire, dont la hauteur absolue est 1449 p. a., j'ai obtenu pour la hauteur du Savalan au-dessus de la mer 13418 p. a., résultat évidemment faux.»

La liste suivante contient les valeurs numériques des éléments d'un profil entre la ville d'Ardébil et la cîme du Sa-

valan, telles qu'elles résultent d'un exposé graphique de l'ascension du Savalan exécutée par M. Khanykof, dessin qui n'a pas trouvé de place dans les Planches qui accompagnent ces communications:

		Nombre des observations.
1) Ardébil, ville	4482	38
2) Saragyn, village et sources therm.	5607	1
3) Alvars, village	7223	
4) Limite de la culture des céréales sur le Savalan	8328	1
5) Col d'une ramification du Savalan	9568	
6) Ruines de la mosquée du Savalan	12,282	
7) Endroit où l'on laisse les chevaux	12,509	2
8) Campement sur le Savalan		
9) Dernière prairie	10,760	9
10) Première halte	13,125	1
11) Seconde halte	14,403	
12) Mont Savalan, cime	15,000	

Après cette discussion hypsométrique, M. Khanykof place à la fin de sa lettre une brève explication des deux petites cartes fig. 1 et 2 de la Pl. I. Ces cartes, d'après l'assertion de M. Khanykof, résultats d'une levée très exacte de la cime du Savalan, sont d'autant plus intéressantes qu'elles indiquent d'une manière positive le rang que ce colosse volcanique de l'Azerbeidjan occupe dans la série des volcans éteints. La position géographique du Savalan, située d'après les déterminaisons géodésiques de M. Chodzko, sous 38° 16′9″ lat. et 65°30′ long., correspond exactement au point où deux lignes géologiques importantes se réunissent sous un angle aigu. L'une de ces lignes, en partant de la cime du Savalan et prolongée à travers la Haute-Arménie, dans la direction du N. à l'O. jusqu'à une distance de 560 verstes, réunit sur cet espace les cimes d'un grand nombre de hauts systèmes volcaniques et éruptifs à la fois, tels que le Klissali-Dag, 9738 p. fr., le Kizil-Bogas et le Dava-Goesü en Karabagh; puis le long du bord méridional du lac Gokhtchaï: le Kanly-Dag, 10,481; le cône d'éruption doléritique d'Aboul-

Hassar, 8590; les grands systèmes de trachyte-porphyre vitreux et d'obsidiennes du Boos-Dag 10,720 et d'Akh-Dag 11,450; le cône d'éruption dolèritique de l'Akhmangan, 11,168, le cratère d'obsidiennes du Kiötan-Dag, 7111; le grand cratère à lac du Tchyldir, au nord de la ville d'Alexandropol; les systèmes trachytiques du Potkho-Dag et du Tlil, au nord-ouest de la ville d'Akhal-Tzikhé. Cette même ligne prolongée en sens opposé vers le SE. en se redressant un peu plus vers l'est, aboutit à la cime du Démavend. L'autre ligne est l'axe de la chaîne du Katchka-Dag qui suit une direction de l'E. à l'O. Au sud du Savalan cette ligne est en parallélisme avec la chaîne du Bougouch-Kuh, à l'extrémité occidentale de laquelle s'élève le système trachytique du Sahänd, à 11,634 pieds de hauteur près de Tébriz; au nord du Savalan l'axe de la chaîne du Katchka-Dag a sa parallèle dans la ligne volcanique entre l'Ararat et le Koeseh-Dag, sur laquelle se trouvent échelonnés les systèmes trachytiques du Pamboug, du Sor-Dag, du Parly-Dag et du Sinak.

Les mesures hypsométriques nombreuses que M. Khanykof a exécutées à l'aide du baromètre et de l'hypsomètre de Fastré, pendant des voyages réitérés de 1851 à 1853, ont fourni les moyens de faire ressortir sur l'esquisse topographique de la Pl. II, par l'emploi de diverses nuances, les traits fondamentaux des différences du niveau du sol de l'Azerbeidjan. L'oeil saisit avec facilité sur cette esquisse le caractère prédominant de plateau régulièrement disposé en gradins de hauteurs différentes, qui individualise le sol pour ainsi dire primitif et fondamental de l'Azerbeidjan. En partant de la haute plaine de l'Araxe, dont j'ai déterminé avec grand soin, en 1845, la hauteur moyenne, de 2531 pieds angl. sur l'espace compris entre la quarantaine d'Igdir et l'écluse de l'Araxe près du couvent de Karmir-Vank, on s'élève sur la rive droite de l'Araxe au premier gradin du plateau de l'Azerbeidjan.

La valeur hypsométrique pour ce gradin, exprimée par la nuance 2, est déduite des hauteurs absolues des lieux suivants:

1) Pont de Bourdachir	4469	7) Marand	4861
2) Makou	4132	8) Gouchanly	4349
3) Sofi	4145	9) Sofian	4457
4) Tchors	4142	10) Tébriz	4440
5) Vigie de Douzdareh	4704	11) Ahar	4685
6) Soudji-Boulakh	4427	12) Ardébil	4482

dont la moyenne est 4441 pieds anglais.

Lieux situés sur les bords du lac d'Ourmiah:

13) Cheikh-Valy	4481	19) Cheref-Khané	4370
14) Kafamoulk	4418	20) Giametchi	4466
15) Qiptchaq	4322	21) Sougan-Kichlak	4447
16) Saraï	4368	22) Chichévan	4474
17) Akh-Goumbet	4378	23) Nedjef-Abad	4559
18) Gouvertchin-Kalé	4378	24) Tessoudy	4690

dont la moyenne est 4445 pieds anglais.

En prenant la moyenne des cinq lieux, No. 15—19, on obtient pour le niveau de l'eau dans le lac d'Ourmiah 4363 pieds anglais.

Le second gradin du plateau d'Azerbeidjan est formé par l'exhaussement en masse qu'éprouve le sol au sud du Savalan et du Sahänd. La valeur hypsométrique de ce gradin, qui se distingue sur l'esquisse, Pl. II, par la nuance No 3, se base sur les hauteurs absolues des lieux suivants:

1) Sérab	5549	7) Hérou	5962
2) Khadjiaga	5864	8) Saïnkala	5020
3) Kara-Tchouman	5389	9) Maragha	5312
4) Tourkman-Tchaï	5535	10) Djémel-Abad	5611
5) Katoun-Abad	5632	11) Basmindji	5769
6) Keisarieh	5532	12) Nimet-Abad	5761

La hauteur moyenne qui résulte de ces données est de 5578 pieds anglais. Deux systèmes de montagnes, dont l'un suit la direction de l'ouest à l'est, le Katchka-Dag et le Bougouch-Dag, et l'autre celui du SE. au NO., les chaînes de Zagros et de Ghilan, se trouvent en rapport de parallélisme avec les bords des deux gradins en question.

L'identité de position réciproque entre les articulations de ces deux groupes de parallèles et l'entrecroisement de leurs chaînes dans le même angle impriment à l'orographie de l'Azerbeidjan et à celle de l'Arménie ce caractère de régularité qui lui est tout particulier. On doit envisager comme éléments essentiels de cette régularité ces vastes plaines séparées les unes des autres par des chaînes de montagnes à base très large et entrecoupées çà et là de larges vallées à plateaux, qui servent de col ou de passage naturel entre deux plaines d'un niveau tantôt parfaitement égal, tantôt différent[8]).

L'alignement prédominant des plaines dirigées de l'E. à l'O. dans l'Azerbeidjan septentrional démontre l'influence que les soulèvements latitudinaux ont exercé par préférence sur cette partie de la Perse.

Il est prouvé maintenant que la même chose a eu lieu dans l'Azerbeidjan méridional. Une arrête très élevée, se dirigeant de Saïnkala vers l'orient, aboutit par une distance de plus d'un degré de longitude à la montagne célèbre dont le nom rappelle le souvenir de la reine Balkis, tout près des anciennes ruines de Takhti-Souleïman[9]).

La liste des mesures hypsométriques de 16 endroits entre Maragha et Bidjar (35°48′ lat.) permet de juger de la hauteur absolue de la base de cette arête latitudinale, comme du plateau qui lui est adossé vers le nord et de celui auquel il fait face vers le midi.

1) Goulkendy, ville . . 5271	5) Col de Mahiboulakh 8308
2) Bari, village 4983	6) Teük-Agatch 7303
3) Azikendy 5112	7) Tchaktchak, ville. . 6457
4) Jardins de Sinjit . . 5716	8) Amed-Abad, ville. . 6627

8) M. Khanykof s'exprime ainsi dans sa lettre: «C'est une particularité remarquable de toute cette chaine de montagnes, qui se détachant du Savalan vers l'ouest, va se confondre avec les montagnes de Salmas, d'être percée, par-çi par-là, de larges vallées plates dont la plus large, sans contredit, est celle qui conduit à Marand, mais il y en a de semblables entre Tessoudy et Marand, entre Tébriz et Aher, entre Aher et Sérab.»

9) Ritter, «Erdkunde von Asien,» T. IX, p. 1043.

9) Takhti Souleïman . 8017	13) Kizil-Boulakh, ville 6870
10) Takhti-Belqis. . . . 11243	14) Khouchmakan. . . . 6662
11) Khampou, ville. . . 7566	15) Salvat-Abad, ville. . 5545
12) Krykly, ville. 7062	16) Bidjar, ville 6966

Les lieux des No. 1—4 furent touchés par M. Khanykof en cheminant sur une ligne droite du S. 20° E. à partir de Maragha. De l'endroit No. 4 la direction changea de l'ouest à l'est en suivant la vallée de Sarouk. De Khampou à Bidjar la route reprend la direction du SE. Ce sont ces données qui ont motivé l'emploi de la nuance No. 3 sur la carte Pl. II jusqu'aux frontières méridionales de l'Azerbeidjan Or l'attention se dirigeant sur la fréquence des chaînes alignées de l'est à l'ouest en Azerbeidjan comme en Arménie turque, s'arrête à ce fait géologique, que les trois grands systèmes volcaniques: l'Ararat, le Savalan et le Sahänd saillent, sous forme de cônes énormes. chacun à l'extrémité d'une de ces chaînes principales qui forment pour ainsi dire les bords des gradins des plateaux susdits. Toutefois l'analogie ne se borne pas là; car il existe au sud de l'Ararat une autre chaîne de soulèvements volcaniques, également alignés exactement de l'est à l'ouest, qui forme pour ainsi dire le bord septentrional du plateau au milieu duquel se trouve le lac de Van, 5470 pieds anglais. Vers l'orient cette chaîne commence par le système volcanique considérable du Tantourek [10]); vers l'occident elle aboutit aux masses imposantes du système trachytique de l'Ala-Dag au SSE. de Dyadin. La haute plaine de Baïazid (5120 pieds angl. entre Arzab et Baïazid et 4760 près du pont de Bourdachir) se trouve au nord des deux montagnes en question. Il résulte de cet ensemble chorographique un rapport d'identité de position relative très intéressante entre l'Ararat et l'Ala-Dag en Arménie et le Savalan et le Sahänd en Azerbeidjan. On saisit mieux ces relations sur la Carte générale de l'empire turk de M. Kiepert, 1855.

10) D'après mes mesures, le cône d'éruption central du Tantourek se trouve au S. 56° O., et le point le plus élevé de l'Ala-Dag S. 78° O. de la cime du Petit-Ararat.

La montagne qui forme une des cimes les plus élevées en Azerbeidjan, au nord-ouest de Khoï, nommée mont Avrin sur la carte Pl. II, est probablement la même dont il est question chez Shiel (*Notes in Journ. of the roy. geogr. soc. of London*, VIII. P. I, p. 59 et *Ritters Erdkunde* T. IX, p. 642 et 910). M. Shiel, lors de son expédition du lac de Van à celui d'Ourmiah, traversa les hauteurs alpines élevées du plateau d'Alibaough qui séparent le Kourdistan de l'Azerbeidjan. Très près du petit lac alpin Kosley-Goell, Shiel quitta le plateau, en descendant sur la route de Khoï dans la vallée du Kotour-Tchaï qui court au pied méridional d'une montagne très élevée saillant du plateau d'Alibaough vers l'est. Cette montagne d'origine volcanique se trouve au nord de l'élévation qui sépare les affluents de l'Araxe et ceux du lac d'Ourmiah. Telle que je l'ai observée plusieurs fois de la cime du petit Ararat et d'autres points élevés de l'Arménie, elle se présente sous forme d'un cône surbaissé qui rappelle beaucoup celle de l'Alagoez. L'ascension de cette montagne, nommée Avrin chez M. Khanykof, a fourni les valeurs hypsométriques suivantes pour un profil qui part de Khoï et va jusqu'à la cime de la montagne.

Khoï.	3896
Biatchy, ville	6411
Campement d'été sur le mont Avrin	8207
Mont Avrin, cime moyenne.	11400

Quant aux montagnes hypsométriquement indiquées sur l'esquisse Pl. II, au-delà du côté gauche de l'Araxe, dans l'Arménie russe, je dois remarquer que le Klysaly-Dag et le Dava-Goesü désignent les points culminants au milieu du grand plateau volcanique, au centre du Karabagh; le Kouki-Dag est un noeud de montagnes trachytiques qui s'élève sur la frontière physique entre le Daralagoez et le Karabagh, et le Kapoutchik-Dag fait partie d'un système de montagnes qui, minéralogiquement et géologiquement parlant, présentent quelque analogie avec les montagnes d'Oissans décrites par M. Elie de Beaumont.[11])

11) Mémoires pour servir à une géologie de la France, T. II, p. 339.

Égaux par rapport à leur position orographique, l'Ararat et le Savalan ont une grande ressemblance physique. Toutefois il y a une différence essentielle entre le développement géologique de ces deux formes de montagnes, qui se distinguent du reste toutes les deux également par la grandeur de leurs phénomènes éruptifs. Le Grand-Ararat porte le type d'un magnifique cratère de soulèvement, caractère qui lui est imprimé par la vallée de St. Jacques, mettant à nu la structure pétrographique interne de la montagne[12]). Le système du Savalan est un cratère de soulèvement beaucoup plus découvert et plus déchiré, au centre duquel s'élève un cône trachytique massif, sous forme de dôme, majestueusement élancé, comparable plutôt au cône du Kazbek et plus encore à celui de l'Elbourouz. Ce dôme porte les traces de ce fait, qu'il y eut un temps où il entretenait par des soupiraux ouverts sur sa cime des communications directes entre le foyer volcanique et l'atmosphère. A en juger d'après la carte fig 2, Pl. I, la disposition topographique de la cime du Savalan est celle d'une plaine elliptique peu enfoncée, qui monte doucement vers l'ouest. Ici presque au foyer de l'ellipse s'élèvent des restes d'un véritable cône d'éruption trachytique surbaissé, dont le fond est occupé par un lac de 75 sagènes de longueur sur 50 de largeur. La température de cette eau, mesurée pendant que le thermomètre marquait 2°9 C. de température de l'atmosphère, correspondait au maximum de densité de l'eau, qui est de 4°4 R. La roche qui forme les remparts fragmentaires mais solides de ce cratère, qui s'élèvent à une hauteur de 100 pieds à-peu-près, est un trachyte micacé amphibolique à gros grains qui rentre parfaitement dans la troisième section des roches trachytiques, telles que M. G. Rose les a distinguées depuis 1852[13]). Envisagée dans son ensemble minéralogique, cette roche présente une pâte compacte d'un gris clair et parsemée de taches rougeâtres, dans laquelle sont disseminées des masses crystallines de feldspath vitreux abondantes, entremêlées de petits crys-

12) Bull. de la société géologique de France, T. VIII, p. 265, 2me série.
13) Cosmos d'Alexandre de Humboldt, T. IV, p. 470.

taux d'oligoklas, des crystaux hexagonaux de mica brun magnésifère assez abondants et peu de fragments amphiboliques de couleur noire. Plus rares encore sont des crystaux vitreux en prismes carrés de pyroxène, de couleur verte olivâtre, d'une à deux lignes de diamètre. La pesanteur spécifique de cette roche, qui a beaucoup d'analogie avec certains trachytes qui se sont épanchés sous forme de laves sur les pentes du Kazbek et de l'Elbourouz, est de 2,56 à 2,60. On n'observe pas de laves ou d'autres matières incohérentes, comme produits d'éruptions, ni aux pourtours du lac, ni à la superficie de la cîme même. Les cratères réguliers et les véritables cônes de cendre de scories et de lapillis qui ont vomi de longues coulées de laves, se trouvent plus bas, sur les gradins dont les pentes du Savalan se composent, comme dans les dépressions qui se trouvent entre les parties écartées du corps de la montagne. Le nombre de ces cônes latéraux paraît considérable, surtout dans la direction du village d'Alvars, à 8000 p. haut. absol. La découverte d'un cratère à lac sur la cîme du Savalan est le quatrième fait de ce genre, parmi les grands cônes volcaniques pourvus de cratères parfaits, déjà connus au milieu des lignes de faîtes des hautes chaînes de montagnes, dans l'espace compris entre la mer Noire et la mer Caspienne.

Parmi les cônes volcaniques qui surgissent au milieu de la chaîne du Caucase, c'est l'Elbourouz seul dont la cîme paraît parfaitement creusée en cratère. Étant arrivé en 1849 tout près de la base de ce cône immense, jusqu'à une hauteur de 12000 pieds, j'avais toute la partie méridionale du cône en face de moi, et j'y ai pu distinguer avec la plus grande clarté la disposition cratériforme du sommet vers ce côté. A en juger d'après tout ce que les reconnaissances que j'ai exécutées du côté de la haute vallée des glaciers du Baksan, — pour étudier le grand plateau bombé, couvert de glaces et de neiges, au milieu duquel le cône de l'Elbourouz s'élève insensiblement, — m'ont appris sur la nature physique de sa cîme, je n'hésite pas à ajouter foi aux récits de mes guides de Kharatchaï. Plusieurs de ces gens avaient poussé leurs excursions de chasse, à différentes reprises, jusqu'à

la hauteur où commence l'échancrure du cratère, qui se trouvait devant moi à une distance de 7 verstes. Au moyen d'une lunette d'approche, j'étais parfaitement à même de distinguer les pentes escarpées et sombres du grand vallon sémicirculaire entre les deux cimes de la montagne, dont le fond, d'après les assertions de mes guides, doit être occupé par un vaste lac couvert de glaces, n'ayant qu'une espace d'eau libre à son centre. Les intrépides chasseurs s'étaient aventurés jusqu'à l'entrée de l'échancrure, d'où ils m'assurèrent avoir pu atteindre l'eau du lac par des jets de pierres. L'ascension de la cime de l'Elbourouz, entreprise de ce côté là, aurait donc toutes les chances d'un succès heureux.

Un second cône dont le sommet est creusé en cratère parfait, sans échancrure, occupé par un lac, est celui du point culminant du grand plateau volcanique de l'Akhmangan, en Arménie, qui forme les bords occidentaux du lac de Gokhtchaï. La hauteur absolue de ce cône doléritique est, d'après mes mesures barométriques, de 11900 pieds angl.

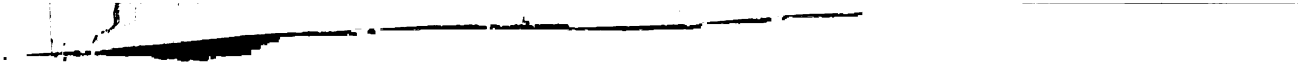
Le Démavend, point culminant de la chaîne de l'Elbourouz entre la mer Caspienne et la plaine de la Perse, est le troisième cône élevé au-dessus de la ligne des neiges permanentes qui soit terminé en cratère. Cette découverte est dûe à l'ingénieur des mines autrichien Czarnotta, décédé en Perse, en 1852.

L'expédition remarquable et périlleuse de cet observateur à la cime du Démavend a été communiquée par M. Khanykof[14]). La description de la disposition physique du sommet de ce volcan éteint, qui n'a pas encore entièrement cessé de se trouver en rapport direct avec le siége du feu volcanique, porte chez M. Czarnotta toute la force de l'impression qu'a dû causer à l'observateur la grandeur du phénomène inattendu d'un vaste cratère au sommet du Démavend, dont les crêtes couvertes de glaces éternelles tombent à pic vers le fond d'un large entonnoir, couvert de gros fragments dispersés de laves.

14) Записки кавказскаго отдѣла Императорскаго русскаго географическаго общества, книжка II-я. Тифлисъ 1853, стр. 268.

(Tiré du *Bull. phys.-mathém. T. XVI. No.* 22.)

Fig 3 **Cime**



29. Januar / 10 Februar 1858.

Ueber die Oxydation des Glycerins durch Salpetersäure; von NICOLAUS SOKOLOF.

Die Produkte der Oxydation der einatomigen Alkohole sind längst bekannt; der gewöhnliche Alkohol: $C_2 H_6 O$ [1]) giebt zwei Oxydationsstufen: Aldehyd $= C_2 H_4 O$ durch Austreten von zwei Aequivalenten Wasserstoff, und Essigsäure $= C_2 H_4 O_2$ durch Austreten von zwei Aequivalenten Wasserstoff und Fixirung von einem Aequivalent Sauerstoff.

In letzterer Zeit hat Wurtz nachgewiesen, dass die zweiatomigen Alkohole bei der Oxydation ebenfalls Säuren geben, welche sich zu den Glycolen ganz eben so wie die Essigsäure zu dem Aethyl-Alkohol verhalten. Aus dem Aethyl-Glycol erhielt er auf diese Weise Glycolsäure [2]) und aus Propyl-Glycol Milchsäure [3]). Ausserdem beschrieb Debus ein zweiatomiges Aldehyd, das Glyoxal [4]) und eine zweibasische Säure, die Glyoxylsäure [5]), welche zwar durch langsame Oxydation des einatomigen Alkohols erhalten wurden, wahrscheinlich aber als aus einem zweiatomigen Alkohol gebildet zu betrachten sind, indem Aethyl-Alkohol sich durch Salpetersäure zuerst in Aethyl-Glycol umwandelt und dieses letztere bei fortgesetzter Oxydation die von Debus studirten Produkte liefert.

---

1) C = 12, H = 1, O = 16.
2) Comptes-rendus, T. XLIV, p. 1306.
3) Comptes-rendus, T. XLIV, p. 306.
4) Liebig's Annalen, Bd. CII, S. 20.
5) Liebig's Annalen, Bd. C, S. 1.

Es schien mir nun sehr interessant die Produkte der Oxydation eines dreiatomigen Alkohols, des *Glycerins*, zu untersuchen, und am einfachsten war es, mit der Einwirkung der Salpetersäure auf das Glycerin anzufangen, um so mehr, da wir nur zwei Angaben darüber besitzen, die sich ausserdem noch widersprechen. Nach Scheele[6]) nämlich, geht das Glycerin nur nach sehr langem Kochen mit Salpetersäure in Oxalsäure über; nach Pelouze[7]) aber geschieht diese Umwandlung sehr leicht.

Es war leicht möglich, dass die Oxalsäure das letzte Oxydationsprodukt des Glycerins durch Salpetersäure sei und dass dieser Säure noch andere Oxydationsstufen vorangehen: eine Voraussetzung welche sich auch wirklich bestätigt hat. Die Produkte, welche dabei entstehen, hängen von der relativen Quantität der Salpetersäure und der Zeit ab, während welcher das Glycerin der Einwirkung der Säure ausgesetzt wird.

Das Glycerin, welches zu meinen Versuchen diente, verdanke ich der Güte des Herrn Tscheruchin. Es war auf einer Stearinsäurefabrik, durch Abdampfen der wässrigen Flüssigkeit, welche man beim Verseifen des Talgs mittelst Aetzkalk gewinnt, erhalten. Es bildete einen dünnen Syrup von schwach gelbbrauner Farbe und hinterliess beim Verbrennen sehr wenig Asche; sein specifisches Gewicht wurde bei $+12^{0}5$ C. 1,115 gefunden und zur Oxydation desselben bediente ich mich der gewöhnlichen käuflichen Salpetersäure von 1,370 sp. Gew. bei derselben Temperatur genommen.

Wenn man Glycerin mit einem grossen Ueberschusse von dieser Salpetersäure mischt, so beginnt, bei gewöhnlicher Temperatur, die Reaktion nach einigen Stunden; es entwickelt sich viel Gas, und im Verlaufe von einigen Tagen scheiden sich aus der Flüssigkeit Krystalle von Oxalsäure aus, welche sich als solche durch Bildung des, in Wasser und in Essigsäure unlöslichen, in Salzsäure indess leicht löslichen,

---

6) Crell's chemische Annalen, 1784, Bd. 1, S. 100.

7) Annales de Chimie et de Physique, 2me Série, T. LXIII, p. 20.

Calciumsalzes und durch die anderen bekannten Eigenschaften zu erkennen giebt.

Werden gleiche Gewichtstheile Glycerin und Salpetersäure zusammen gemischt, so vereinigen sich beide Flüssigkeiten, eine geringe Erwärmung ausgenommen, ohne sichtbare Reaktion; diese macht sich erst nach mehreren Stunden bemerkbar und verstärkt sich allmählig so, dass sie zuletzt sehr heftig wird. Erhitzt man indess die Mischung gleich anfangs auf dem Sandbade, so werden die weissen Dämpfe von Salpetersäure, die den Kolben anfangs erfüllen, nach einigen Minuten durch rothbraune verdrängt. Ist diese Färbung ganz deutlich eingetreten, so entfernt man die Mischung vom Sandbade und lässt sie ruhig stehen; die Einwirkung der Salpetersäure auf das Glycerin dauert dann fort, und es entwickeln sich bald aus der Flüssigkeit Gasblasen, welche sich schon nach einigen Augenblicken stürmisch vermehren. Aus diesem Grunde erwärmte ich nie mehr als 200 Grm. der Mischung auf einmal; die grosse Quantität der sich entwickelnden salpetrigsauren Dämpfe macht bald einem farblosen Gase (wahrscheinlich Kohlensäure) Platz und die Gasentwickelung hört nach Verlauf von ungefähr einer halben Stunde auf. Schüttelt man indess alsdann die Flüssigkeit, so steigt wieder von neuem eine Menge kleiner Gasblasen auf, und auch nach vollkommener Abkühlung der Flüssigkeit, sogar am andern Tage ist dies noch bemerkbar.

Die auf diese Weise erhaltene saure Flüssigkeit wurde mit in Wasser fein vertheilter Kreide gesättigt und filtrirt; der auf dem Filter gesammelte Niederschlag enthielt, ausser der im Ueberschuss zugesetzten Kreide und einer kleinen Quantität gebildeten oxalsauren Kalks, noch eine organische Säure, deren Calciumsalz in Essigsäure löslich, in Wasser indess unlöslich ist.

Das an der Luft sich leicht bräunende Filtrat wurde so lange mit dünner Kalkmilch versetzt bis eine davon abfiltrirte Probe keinen Niederschlag mehr mit Kalkwasser gab. Der hierdurch entstandene amorphe voluminöse Niederschlag wurde auf dem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser etwas

ausgewaschen und darauf stark ausgepresst. Mit Wasser angerieben und durch Kohlensäure zersetzt, gab er eine Lösung, welche beim Abdampfen ein amorphes, in Wasser leicht, in Alkohol aber unlösliches Salz hinterliess.

Das von dem Kalkmilchniederschlage abgeschiedene Filtrat wurde mit Kohlensäure behandelt, um den Ueberschuss von Kalk zu entfernen und dann auf dem Sandbade bis zur Krystallisation abgedampft. Der nach der Abkühlung der Flüssigkeit entstehende Krystallbrei wurde mit seinem gleichen oder doppelten Volumen Alkohol gemischt, an einem kühlen Orte stehen gelassen, das hierdurch ausgeschiedene Salz am andern Tage auf einem Filter gesammelt und mit kaltem Alkohol ausgewaschen. Das Filtrat und die Waschflüssigkeit wurden mit Wasser gemischt, der Alkohol abdestillirt und der zurückbleibende, in Alkohol und Wasser leicht, in Aether aber unlösliche Rückstand mit Wasser verdünnt und mit einer Lösung von kohlensaurem Kali, bis zum völligen Ausscheiden des Kalkes, versetzt. Die alkalisch reagirende Flüssigkeit wurde vom Niederschlage abfiltrirt, mit Salpetersäure neutralisirt, abgedampft, und die beim Erkalten der Flüssigkeit sich ausscheidenden Krystalle von Salpeter durch Abfiltriren entfernt. Die zurückbleibende syrupdicke Mutterlauge gab beim Versetzen mit einer starken Lösung von saurem schwefligsaurem Natron nadelförmige Krystalle, welche, mit Wasser ausgewaschen und zwischen Fliesspapier ausgepresst, beim Erhitzen auf Platinblech zuerst schmelzen und später verkohlen, weshalb es wahrscheinlich ist, dass sie eine Aldehydart enthalten.

Die schwach gelbgefärbten Krystalle, welche durch Alkohol ausgeschieden wurden, nachdem die ursprüngliche Flüssigkeit mit Kreide gesättigt und mit Kalkmilch gefällt worden war, stellen ein Calciumsalz einer neuen Säure dar, die ich *Glycerinsäure* nennen will. Um das Salz zu reinigen, wurde es in kochendem Wasser aufgelöst, worauf es beim Abkühlen der Lösung sich in farblosen, durchsichtigen, deutlich krystallinischen, warzenförmig gruppirten Blättchen ausschied. Wird das Salz durch Krystallisation aus einer in kochendem Wasser gesättigten Lösung erhalten, so erscheint

es in Gestalt vollkommen weisser, undurchsichtiger Krusten, die dem milchsauren Kalk ausserordentlich ähnlich sind. Am deutlichsten ausgebildete Krystalle wurden durch Vermischen einer nicht sehr concentrirten, kochend heissen, wässrigen Lösung des Salzes mit einem gleichen Volumen heissen Alkohols erhalten. Diese besitzen einen starken Glimmerglanz und sind wahrscheinlich durch Combination eines monoklinometrischen Prismas ∞P, mit der sehr stark entwickelten basischen Endfläche oP und zwei anderen Endflächen ∞P∞ und (∞P∞) gebildet. Durch Verkürzung der Hauptaxe sind die Krystalle immer sehr tafelförmig entwickelt, was die nöthigen Messungen ganz unmöglich machte. Mit der Loupe oder unter dem Mikroskope betrachtet, haben sie die Form von, durch die drei Endflächen gebildeten, rectangulären Tafeln, deren alle vier Winkel durch die Flächen des Hauptprismas abgestumpft sind; oder sie erscheinen, was selbst noch häufiger eintritt, in Gestalt von Rhombenblättchen, gebildet durch die Combination des Hauptprismas mit der basischen Endfläche. Die zwei spitzeren Winkel dieser Blättchen sind sehr oft durch eine Seitenendfläche gerade abgestumpft.

Das Salz ist ziemlich löslich in kaltem, und leicht löslich in warmem Wasser, in Alkohol und Aether aber unlöslich. Auf Platinblech erhitzt schmilzt es zuerst, bläht sich dann aber sehr stark auf, verbreitet einen der brennenden Weinsteinsäure ähnlichen Geruch, brennt angezündet mit russender Flamme und wird endlich, nach langem Glühen, grauweiss. Die kalt gesättigte wässrige Lösung des Salzes wird von keiner der gewöhnlichen Reagentien gefällt, das basisch-essigsaure Bleioxyd ausgenommen. Eben so wenig entsteht ein Niederschlag, oder selbst eine Trübung mit der Lösung von Kalk in Zuckerwasser. Der durch basisch-essigsaures Bleioxyd erzeugte schwere Niederschlag ist leicht in Essigsäure, schwer in kochendem Wasser löslich; aus der letzteren Lösung scheidet sich beim Erkalten ein halb geschmolzenes basisches Salz aus.

Die Krystalle des glycerinsauren Kalks sind luftbeständig; über Schwefelsäure gestellt verlieren sie nichts an Gewicht.

Bei 100° geben sie ausserordentlich langsam Wasser ab und werden undurchsichtig; bei 120° entwässern sie sich etwas leichter, obgleich immer sehr langsam und zersetzen sich dabei allmählig, was durch die anfangs gelbe, später braune Farbe angedeutet wird, welche sie dabei annehmen. Die Zusammensetzung des Salzes wurde durch folgende Analysen bestimmt, welche zugleich die Reinheit der Präparate von verschiedenen Darstellungen bestätigten.

1) 0,6410 Grm. lufttrocknen, durch Fällung mit Alkohol erhaltenen Salzes verloren, über Schwefelsäure gestellt, nichts an Gewicht und gaben, nach dem Verbrennen im Platintiegel und Behandeln mit Schwefelsäure, 0,3044 Grm. schwefelsauren Kalk.

0,4807 Grm. desselben Salzes gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,4437 Grm. Kohlensäure und 0,2163 Grm. Wasser.

2) 0,5582 Grm. lufttrocknen, aus Wasser krystallisirten Salzes verloren über Schwefelsäure nichts an Gewicht und gaben 0,2658 Grm. schwefelsauren Kalk.

0,7239 Grm. desselben Salzes gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,6668 Grm. Kohlensäure und 0,3276 Grm. Wasser.

3) 0,6327 Grm. lufttrocknen Salzes gaben 0,3018 Grm. schwefelsauren Kalk.

4) 0,6797 Grm. lufttrocknen Salzes gaben 0,3217 Grm. schwefelsauren Kalk.

5) 0,5201 Grm. lufttrocknen Salzes gaben 0,2476 Grm. schwefelsauren Kalk.

6) 0,5916 Grm. lufttrocknen Salzes gaben 0,2822 Grm. schwefelsauren Kalk.

7) 0,4123 Grm. lufttrocknen Salzes gaben 0,1958 Grm. schwefelsauren Kalk.

8) 0,4977 Grm. lufttrocknen Salzes gaben 0,2367 Grm. schwefelsauren Kalk.

In 100 Theilen:

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
Kohlenstoff	25,17	25,12	»	»	»	»	»	»
Wasserstoff	5,00	5,03	»	»	»	»	»	»
Calcium	13,97	14,01	14,03	13,92	14,00	14,03	13,97	13,99

Diese Zahlen führen zu der Formel

$$C_3 H_7 Ca O_5$$

wie es die Vergleichung der Mittel aus den Analysen mit der Berechnung zeigt:

		Berechnet.		Gefunden.
3 Aeq.	Kohlenstoff	36	25,17	25,15
7 »	Wasserstoff	7	4,90	5,02
1 »	Calcium	20	13,99	13,99
5 »	Sauerstoff	80	55,94	
		143	100,00	

Die Abwesenheit des Stickstoffs wurde durch folgende qualitative Versuche bestimmt. Eine Probe der Substanz in einem Probierröhrchen mit Natronkalk erhitzt, gab keine Ammoniakdämpfe. Der Rückstand gab, nach dem Auflösen in Schwefelsäure und Versetzen mit schwefelsaurem Eisenoxydul, keine Reaktion auf die Oxydationsstufen des Stickstoffs. Eben so wenig trat ein blauer Niederschlag oder selbst nur eine blaue Färbung ein, wenn die Substanz nach dem Glühen mit Natrium in Wasser aufgelöst und mit Eisenoxydoxydullösung und Salzsäure versetzt wurde.

Das analysirte Salz enthält ein Aequivalent Krystallisationswasser, welches man durch Erhitzen nicht vollkommen entfernen kann, ohne dasselbe zu zersetzen, wie man aus den Analysen des weiter unten beschriebenen Baryumsalzes und aus folgenden annähernden Bestimmungen, ersehen kann. Beim Erhitzen des Salzes zuerst bei 100°, später bei 110 und 120°, bis es anfängt sich gelb zu färben, erhielt ich 10,97% Krystallisationswasser und das trockne Salz enthielt 15,75% Calcium. Die Formel des wasserfreien Salzes — $C_3 H_5 Ca O_4$ verlangt 16,00% Calcium und die Formel des wasserhaltigen — $C_3 H_5 Ca O_4 + H_2 O$ — 12,59% Wasser.

Um die freie Säure zu erhalten, wurde das Calciumsalz sowohl mit Schwefelsäure als auch mit Oxalsäure möglichst genau zersetzt und der im ersten Falle gebildete Gyps durch Alkohol vollständig entfernt. Die filtrirten Lösungen wurden im Wasserbade abgedampft und die erhaltenen, dickflüssigen Massen, zur Entfernung des etwa unzersetzt gebliebenen Calciumsalzes, welches vielleicht im Ueberschusse vorhanden sein konnte, in Alkohol gelöst, filtrirt, mit Wasser versetzt und wieder möglichst stark im Wasserbade abgedampft. Die auf diese Weise in beiden Fällen erhaltene Säure wollte weder an der Luft noch neben Schwefelsäure gestellt, selbst nach Verlauf von mehreren Wochen, krystallisiren und stellte eine farblose Flüssigkeit von der Consistenz eines sehr dicken Syrups dar, von stark, saurem Geschmack; sie zersetzt kohlensaure Salze unter Aufbrausen, mischt sich mit Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen, ist aber unlöslich in Aether. Beim Erhitzen stösst sie saure Dämpfe aus, welche angezündet mit russender Flamme brennen

Zur Darstellung des Barymsalzes wurde die freie Säure mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, bis zum Kochen erhitzt, filtrirt und die Flüssigkeit etwas abgedampft. Mit Alkohol versetzt schieden sich grosse, sehr dichte, kugelförmige Aggregate des Salzes aus, welche aus concentrisch gruppirten Blättchen bestanden, deren Form nicht bestimmt werden konnte. Das Salz ist in Wasser, besonders in kochendem, sehr leicht löslich, aber unlöslich in Alkohol. Beim Erhitzen schmilzt es ohne stark aufzublähen und brennt sich sehr schwer weiss. Aus seinen Lösungen scheidet es sich wasserfrei aus, enthält aber dennoch eine unbedeutende Quantität Wasser, die nur schwer zu entfernen ist. Seine Zusammensetzung wurde durch folgende Analysen bestimmt:

1) 0,5404 Grm. lufttrocknen Salzes verloren, über Schwefelsäure gestellt, 0,0028 Grm. Wasser. Beim Erhitzen bis 100°, später bei einer Temperatur, die nach und nach bis auf 160° gesteigert ward, verlor das Salz noch weitere 0 0089 Grm. und gab nach dem Glühen im Platintiegel und Behandeln mit Schwefelsäure 0,3544 Grm. schwefelsauren Baryt.

0,4101 Grm. desselben, bis 160° getrockneten Salzes gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,3094 Grm. Kohlensäure und 0,1133 Grm. Wasser.

2) 0,5673 Grm. lufttrocknen Salzes von einer andern Darstellung verloren, über Schwefelsäure, 0,002 Grm. Wasser, und beim Erhitzen bis zu 160° 0,0085 Grm. und gaben 0,3738 Grm. schwefelsauren Baryt.

3) 0,4906 Grm. lufttrocknen Salzes verloren, bis 160° erhitzt, 0,0108 Grm. Wasser und gaben 0,3217 Grm. schwefelsauren Baryt.

4) 0,6080 Grm. lufttrocknen Salzes verloren, bis 160° erhitzt, 0,0116 Grm. Wasser und gaben 0,4006 Grm. schwefelsauren Baryt.

Das bis 160° erhitzte Salz enthält in 100 Theilen:

	(1)	(2)	(3)	(4)
Kohlenstoff	20,58	»	»	»
Wasserstoff	3,07	»	»	»
Baryum	39,41	39,47	39,42	39,49

Diese Zahlen führen zu der Formel:

$$C_3 \dot{H}_5 Ba O_4$$

wie es die Vergleichung der Mittel aus den Analysen mit der Berechnung zeigt:

		Berechnet.		Gefunden.
3 Aeq.	Kohlenstoff	36	20,75	20,58
5 »	Wasserstoff	5	2,88	3,07
1 »	Baryum	68,5	39,48	39,45
4 »	Sauerstoff	64	36,89	
		173,5	100,00	

Die hohe bis zu 160° gesteigerte Temperatur, welche erfordert wurde, um die kleine Quantität Wasser aus dem Salze zu entfernen, war ohne Zweifel durch die Beimischung eines wasserhaltigen Salzes bedingt. Der Verlust an Wasser stellte sich bei verschiedenen Versuchen zwischen 1,9% bis 2,2% und im Mittel zu 2,0% heraus. Ein Salz aber selbst mit einem halben Aequivalent Krystallisationswasser, würde 4,9% Wasser enthalten.

Die Zusammensetzung der freien Glycerinsäure wird folglich durch die Formel $C_3 H_6 O_4$ ausgedrückt, und sie steht also zum Glycerin in demselben Verhältnisse, wie die Essigsäure zum gewöhnlichen Alkohol und wie die Milchsäure zum Propylglycol. Alle drei Säuren bilden sich aus den entsprechenden Alkoholen durch Austreten von zwei Aequivalenten Wasserstoff und durch Fixiren von einem Aequivalent Sauerstoff, wie es in folgender Zusammenstellung der Formeln dargestellt ist:

Aethylalkohol	$C_2 H_6 O$	giebt	$C_2 H_4 O_2$ Essigsäure.
Aethylglycol	$C_2 H_6 O_2$	»	$C_2 H_4 O_3$ Glycolsäure.
Aethylglycerin	$C_2 H_6 O_3$	muss geben	$C_2 H_4 O_4$ [8]) eine der Glycerinsäure homologe Säure.
Propylalkohol	$C_3 H_8 O$	giebt	$C_3 H_6 O_2$ Propionsäure.
Propylglycol	$C_3 H_8 O_2$	»	$C_3 H_6 O_3$ Milchsäure.
Propylglycerin	$C_3 H_8 O_3$	»	$C_3 H_6 O_4$ Glycerinsäure

Die prozentische Zusammensetzung der Glycerinsäure und besonders ihrer Salze weicht nur wenig von der Zusammensetzung der Schleim- und Zuckersäure und ihrer neutralen Salze ab, wie z. B. folgende Zusammenstellung der Zusammensetzungen des glycerinsauren Baryts und des zuckersauren Baryts zeigen:

Glycerinsaurer Baryt.			Zuckersaurer Baryt.		
C_3	36	20.75	C_6	72	20,87
H_5	5	2.88	H_8	8	2.32
Ba	68,5	39.48	Ba_2	137	39,71
O_4	64	36,89	O_8	128	37,10
	173,5	100,00		345	100,00

8) In seiner ersten Abhandlung über die Oxydationsprodukte des Alkohols (Liebig's Annalen, Bd. C, S. 1) giebt Debus zwar dieselbe Formel für die Glyoxylsäure an; ich glaube aber, dass erst die von ihm später gegebene Formel $C_2 H_2 O_3$ die Zusammensetzung dieser Säure ganz richtig ausdrückt. Sie ist eine zweibasische Säure und die Aethylglycerinsäure muss einbasisch sein. Uebrigens halte ich aus Gründen, die ich später entwickeln will, die Existenz mehrerer Säuren, die bei der Oxydation von verschiedenen Alkoholen entste-

Die Verschiedenheit der Glycerinsäure von den beiden genannten Säuren, wird aber durch die Ergebnisse der Analysen dargethan, die namentlich für den Wasserstoffgehalt schwerlich einen Zweifel zulassen wird. Auch in ihren Eigenschaften unterscheiden sich die freien Säuren, so wie ihre Salze, wesentlich von einander: die Schleimsäure z. B. ist sehr schwer in Wasser löslich, wogegen die Glycerinsäure sich darin ausserordentlich leicht löst. Dieselbe Verschiedenheit findet auch bei ihren Baryum- und Calciumsalzen statt, denn die neutralen Salze der Schleim- und Zuckersäure sind in Wasser kaum, die glycerinsauren dagegen leicht löslich; auch die Quantität des Krystallisationswassers ist bei diesen Salzen meistens verschieden.

Die Glycerinsäure ist aber wahrscheinlich identisch mit der Säure, welche Döbereiner[9]) bei der Oxydation des Glycerins mit Platinmoor beobachtet hat. Derselbe hat die Säure in unreinem Zustande gehabt, und ohne ihre Zusammensetzung durch Analysen zu bestimmen, gelangte er zu der unrichtigen Formel $C_6 H_4 O_6$ ($C_3 H_4 O_3$ nach unserer Schreibart), indem er von der Formel des hypothetisch wasserfreien Glycerins die Formel für die ebenfalls wasserfreie Säure ableitete. Gmelin[10]) hält es für wahrscheinlich, dass die von Döbereiner beobachtete Säure mit der Metacetonsäure identisch sei.

Die Essigsäure, durch Oxydation aus einem einatomigen Alkohol entstanden, ist einbasisch, die Glycolsäure und Milchsäure, welche sich von zweiatomigen Alkoholen ableiten lassen, sind ebenfalls einbasisch, wenn man ihnen einfache, nicht verdoppelte Formeln giebt, und auch die aus einem dreiatomigen Alkohol entstandene Glycerinsäure ist einbasisch. Jede dieser Säuren enthält also nur *ein* Aequivalent

---

hen und bei ganz gleicher elementarer Zusammensetzung von verschiedener Natur sind, für höchst wahrscheinlich. Ich vermuthe auch die Existenz der sogenannten *Aldehydsäure*, d. h. einer Säure, die eine intermediaire Oxydationsstufe des Alkohols ist und zwischen Aldehyd und Essigsäure steht.

9) Erdmann's Journal für praktische Chemie, Bd. XXVIII, S. 499.

10) Handbuch der Chemie, 4te Auflage, Bd. 5, S. 175.

solchen Wasserstoffs, welcher bis jetzt durch ein Metall ersetzt werden konnte[11]). Die Glycolsäure und Milchsäure enthalten aber, selbst bei nicht verdoppelten Formeln, wahrscheinlich mehr als *ein* Aequivalent solchen Wasserstoffs, welcher aus ihnen durch Copulation ausgeschieden werden kann, d. h. ohne ihre chemische Structur wesentlich zu verändern. Bei der Bildung von Benzoglycol und Benzoëmilchsäure z. B. treten *zwei* Aequivalente Wasserstoff und *ein* Aequivalent Sauerstoff als Wasser aus und das Produkt bleibt doch eine einbasische Säure. Die Glycol- und Milchsäure mit ihren nicht verdoppelten Formeln verhalten sich also in diesem Falle wie wahre zweibasische Säuren. Bei diesen beiden Säuren, glaube ich, ersieht man deutlich einen Unterschied zwischen Metallwasserstoff und Copulationswasserstoff, was bei den anderen Säuren bis jetzt nicht deutlich war. Bei dieser Annahme ist die Verdoppelung der Formeln für die Milchsäure und ihre Homologen ganz überflüssig, um so mehr, da diese Verdoppelung, obgleich sie von mehreren Chemikern angenommen ist, doch keineswegs alle Schwierigkeiten für die Erklärung des Verhaltens dieser Säuren unter verschiedenen Umständen beseitigt und für die beseitigten wieder andere sich einstellen. Ich hoffe dass weitere Untersuchungen über die Glycerinsäure noch deutlicher meine Meinung unterstützen werden, weil in dieser Säure *drei* Aequivalente Wasserstoff enthalten sein müssen, welche ausgeschieden werden können, ohne sie in eine andere chemische Reihe überzuführen. Ungeachtet diese Säure nur eine Reihe von Salzen, *einbasische*, liefert, muss sie mit der Formel $C_3 H_6 O_4$ sich dennoch in einigen Fällen als eine dreibasische verhalten.

Gegenwärtig setze ich meine Untersuchungen sowohl über die Glycerinsäure als auch über die anderen Oxydationsprodukte des Glycerins, welche ich in obiger Abhandlung nur angedeutet habe, fort. Auch die von mir begonnenen Un-

11) Die Milchsäure sowohl als auch die Glycerinsäure geben mit Lösungen von Aetzkalk und Baryt in Zuckerwasser keine Salze, welche mehr Basis enthalten als die gewöhnlichen neutralen Salze.

tersuchungen über die Oxydationsprodukte anderer Körper, welche als mehratomige Alkohole angesehen werden können, z. B. des Mannits, Zuckers, versprechen mir eine tiefere Einsicht in ihre chemische Natur. Ich hoffe der Akademie bald die Resultate meiner weiteren Untersuchungen vorlegen zu können.

(Aus dem *Bull. phys.-mathém. T. XVI. No.* 24.)

$\frac{12}{24}$ Februar 1858.

Ueber die Sulfobenzaminsäure; von A. Engelhardt.

G. B. Buckton und A. W. Hofmann[1]) haben unlängst die Einwirkung der Schwefelsäure auf die Nitryle untersucht und gefunden, dass die Nitryle, bei Einwirkung von rauchender Schwefelsäure, in Ammoniak und eine Säure-Gruppe zerfallen, welche entweder sich geradezu mit der Schwefelsäure kopulirt, oder dabei Kohlensäure entwickelt. Im ersten Falle bilden sich dieselben gepaarten Säuren, welche bei Einwirkung von Schwefelsäure auf die, den Nitrylen entsprechenden organischen Säuren erhalten werden; im zweiten Falle, welcher die zweite Phase der Reaktion ausmacht, entwickelt sich Kohlensäure und die darauf zurückbleibende organische Gruppe, kopulirt sich mit der Schwefelsäure, indem eine neue Säure gebildet wird. So giebt Benzonitryl beim Erhitzen mit starker Schwefelsäure, eine nicht krystallinische, halbdurchsichtige Masse von glasigem Bruch, welche bei Behandlung mit kohlensaurem Baryt, Ammoniak entwikkelt und die Barytsalze von Sulfo-Benzoësäure und Disulfo-Benzolsäure erzeugt. Diese Reaktion kann durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:

$$C_{14}H_5N + 2HO + 2H_2S_2O_8 = \underbrace{C_{14}H_6S_2O_{10}}_{\text{Sulfobenzoësäure.}} + \left.\begin{matrix}H\\NH_4\end{matrix}\right\}S_2O_8$$

$$C_{14}H_5N + 3H_2S_2O_8 = \underbrace{C_{12}H_6S_4O_{12}}_{\text{Disulfobenzolsäure.}} + \left.\begin{matrix}H\\NH_4\end{matrix}\right\}S_2O_8 + C_2O_4$$

1) Liebig's Annalen, 1856. Bd. C. S. 129.

Bei dieser Reaktion nehmen ohne Zweifel die Elemente des Wassers Theil, auf deren Rechnung das Zerfallen des Nitryls in Ammoniak und in die Säure-Gruppe vor sich geht. Darum eben glaubte ich, die Reaktion müsse ganz anders erfolgen, wenn man auf Nitryl mit wasserfreier Schwefelsäure einwirkt, und dass beim Behandeln z. B. des Benzonitryl's mit wasserfreier Schwefelsäure, Amidverbindungen von Sulfobenzoësäure erhalten werden müssten. Und wirklich: als ich auf Benzonitryl [2]), Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure einwirken liess, erhielt ich, unter anderem, eine Säure, deren Zusammensetzung $C_{14}H_7NS_2O_8$ ist. Ich nenne diese Säure Sulfobenzaminsäure, weil sie dieselbe Zusammensetzung hat, welche die Amid-Säure der zweibasischen Sulfobenzoësäure haben muss.

$$\text{Sulfobenzoësäure } C_{14}H_4S_2\left.\begin{matrix}O_6\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 = C_{14}H_6S_2O_{10}$$

$$\text{Deren Amidsäure } NH_2\left(C_{14}H_4S_2\left.\begin{matrix}O_6\\H\end{matrix}\right)\right\}O_2 = C_{14}H_7NS_2O_8.$$

Ausser dieser Säure, werden bei Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf Benzonitryl, noch andere Produkte erhalten, welche ich später beschreiben werde.

—

Wenn wasserfreie Schwefelsäure, aus nordhäuser Schwefelsäure, in eine Vorlage überdestillirt wird, in welcher Benzonitryl kefindlich ist, so werden, bei der anfänglichen Einwirkung der Dämpfe von Schwefelsäure, die Wände der Vorlage von einem krystallinischen Körper bedeckt und nachher, bei stärkerer Destillation, verbindet sich jeder in die Vorlage fallende Tropfen von Schwefelsäure unter Zischen und heftiger Wärmeentwickelung mit dem Benzonitryl, unter Bildung eines krystallinischen Körpers. Es ist bei dieser Operation erforderlich, dass man die Vorlage stark abkühle

2) Das Benzonitryl, welches ich anwendete, war nach Fehling's Methode dargestellt und zwar durch Destillation von benzoësaurem Ammoniak. Es kochte bei 190°.

und die Destillation der Schwefelsäure nach Möglichkeit langsam leite [3]), weil im entgegengesetzten Falle, statt eines krystallinischen Körpers, eine amorphe, glasartige Masse in der Vorlage erhalten wird, welche bei fernerer Bearbeitung ganz andere Produkte erzeugt. Es wurde so lange Schwefelsäure in die Vorlage überdestillirt, bis alles Benzonitryl sich in eine krystallinische Masse verwandelt hatte.

Die in der Vorlage erhaltene krystallinische Masse wurde einige Zeit an der Luft sich selbst überlassen und dann mit kaltem Wasser behandelt, um die Schwefelsäure zu entfernen, die vielleicht im Ueberschuss zum Benzonitryl zugesetzt war. Der darauf zurückgebliebene krystallinische Körper wurde in kochendem Weingeist gelöst. Beim Erkalten der weingeistigen Lösung scheiden sich bisweilen nadelförmige Krystalle ab (ebensolche nadelförmige Krystalle scheiden sich auch aus der wässrigen Lösung ab, womit anfänglich das bei Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Benzonitryl erhaltene rohe Produkt behandelt wurde), nach deren Entfernung aus der weingeistigen Lösung, nachdem diese mit etwas Aether verdünnt worden, beim ruhigen Stehen durchsichtige rhomboëdrische Krystalle der neuen Sulfobenzaminsäure abgeschieden werden. Die Mutterlauge, aus welcher diese rhomboëdrischen Krystalle sich absetzten, scheidet, beim Verdünnen mit Wasser, ölartige Tropfen ab, welche dem Geruche nach mit Benzoëäther gänzlich übereinkommen; in der Lösung aber verbleibt noch ein krystallinisches Produkt.

Bei einer zweiten Operation wurde das krystallinische Produkt, welches bei der Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Benzonitryl direkt erhalten war, zuerst mit kaltem Aether behandelt, um das Benzonitryl zu entfernen, welches möglicherweise unzersetzt geblieben sein konnte, alsdann wurde die dabei zurückgebliebene krystallinische Masse in kochendem 70% Weingeist gelöst. Die noch

3) Immer habe ich viel nordhäuser Schwefelsäure genommen und destillirte dabei, unter gelinder Erwärmung, sehr wenig Schwefelsäure ab, um auf das Benzonitryl, nach Möglichkeit, immer mit ganz wasserfreier Säure einzuwirken.

warme weingeistige Lösung wurde alsdann mit etwas Wasser vermischt, wobei, ebenso wie im ersten Falle, nadelförmige Krystalle abgeschieden wurden. Aus der Mutterlauge dieser Krystalle aber, nachdem dieselbe mit einem Ueberschuss von Wasser verdünnt war, setzten sich ölartige Tropfen von Benzoë-Aether ab, nach dessen Entfernung aus der Lösung, bei freiwilligem Verdampfen an der Luft, eine krystallinische Masse erhalten wurde, welche von einer dickflüssigen, syrupartigen Lösung durchdrungen war. Diese krystallinische Masse wurde zuerst mit Wasser gewaschen, um die Mutterlauge zu entfernen, nachher in Weingeist gelöst und mit Aether vermischt, wobei nach einiger Zeit rhomboëdrische Krystalle der Säure sich absetzten. Die Mutterlauge sowohl, als auch das Wasser, womit die krystallinische Masse gewaschen worden war, gab bei freiwilligem Verdampfen Krystalle von schwefelsaurem Ammoniak und die syrupartige Flüssigkeit, aus welcher beim Kochen mit kohlensaurem Baryt Ammoniak entwich, gab schwefelsauren Baryt und eine geringe Menge eines in Wasser sehr leicht löslichen Barytsalzes.

Wie immerhin auch die Bearbeitung des Produktes, welches bei Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Benzonitryl erhalten war, geleitet sein mochte, so ist jedenfalls die Säure, welche ich jetzt beschreibe, wenn sie überhaupt erhalten wird, ausserordentlich leicht von anderen, gleichzeitig mit ihr erhaltenen Produkten, zu unterscheiden, und zwar abgesehen von ihrer sauren Reaktion, durch die Form der Krystalle sowohl der Säure selbst, als auch ihres Barytsalzes.

Die Säure löst sich ziemlich leicht in heissem und wenig in kaltem Wasser; beim Erkalten der wässrigen Lösung krystallisirt sie leicht in Form durchsichtiger rhomboëdrischer Krystalle, bisweilen jedoch in Form von Nadeln, welche aus einem Aggregat von kleinen Rhomboëdern bestehen. Sie löst sich leicht in kochendem, schwieriger in kaltem, Weingeist. Bei Zusatz von Aether zur warmen weingeistigen Lösung der Säure, scheidet sie sich nach einiger Zeit in Form durchsichtiger Rhomboëder ab. Bisweilen scheidet sich die

Säure, auf Zusatz von Aether, sogleich in Nadeln ab, welche sich jedoch beim Schütteln der Flüssigkeit nach einiger Zeit von selbst in Rhomboëder verwandeln. Die Säure färbt blaues Lackmuspapier intensiv roth, und löst kohlensauren Baryt und Marmor unter Entwickelung von Kohlensäure; Zink jedoch wird nicht von ihr gelöst. Beim Erhitzen bis auf 120° C. verlieren die Krystalle der Säure nichts an Gewicht; bei starkem Glühen werden sie zersetzt, indem Benzonitryl entweicht und eine kohlige Masse zurückbleibt.

Eine heisse wässrige Lösung der Säure wurde mit kohlensaurem Baryt gesättigt, die filtrirte Lösung zur Trockne verdampft und der erhaltene Rückstand mit kochendem Weingeist behandelt. Das bei dieser Behandlung zurückbleibende unlösliche Barytsalz, wurde aus einer heissen wässrigen Lösung durch Abkühlen derselben umkrystallisirt, wobei es sich in Form prachtvoller prismatischer Krystalle abschied. Dieses Barytsalz krystallisirt äusserst leicht aus einer heissen wässrigen Lösung und aus einer sehr geringen Menge des Salzes können leicht Krystalle von der Grösse eines $\frac{1}{2}$ bis 1 Centimeters erhalten werden. Die Krystalle sind bisweilen undurchsichtig und sind, nach der Richtung der Prismaflächen, mit Streifchen bedeckt. Das Salz löst sich leicht in heissem und schwer in kaltem Wasser; es enthält Krystallwasser, welches leicht bei 80° C. entweicht. Beim Glühen in einem bedeckten Tiegel wird das Salz zersetzt, wobei, dem Geruche nach zu urtheilen, Benzonitryl entweicht und schwefelsaurer Baryt zurückbleibt. Die Zusammensetzung des wasserfreien Salzes ist: $C_{14}H_6BaNS_2O_8$, und die des wasserhaltigen Salzes $C_{14}H_6BaNS_2O_5 + 4HO$, wie solches aus nachstehenden Analysen zu ersehen ist.

I. 0,4161 Grm. des bei 170° getrockneten Salzes gaben 0,1793 Grm. schwefelsauren Baryt, was 25,33% Ba entspricht.

II. 0,4034 Grm. des bei 130° getrockneten Salzes gaben 0,1745 Grm. schwefelsauren Baryt, was 25,43% Ba entspricht.

III. 0,1859 Grm. des bei 120° getrockneten Salzes gaben 0,0803 Grm. schwefelsauren Baryt, was 25,39% Ba entspricht.

IV. 0,2992 Grm. des bei 120° getrockneten Salzes gaben, nach Behandlung mit Königswasser und chlorsaurem Kali und nach Präcipitation mit Chlorbaryum, 0,2735 Grm. schwefelsauren Baryt, was 12,55% Schwefel entspricht.

V. 0,5922 Grm. des bei 140° getrockneten Salzes gaben, nach dem Schmelzen mit Salpeter und Chlorkalium und nach Präcipitation mit Chlorbaryum, 0,5233 schwefelsauren Baryt, was 12,13% Schwefel entspricht.

VI. 0,2816 Grm. des bei 130° getrockneten Salzes gaben 0,324 Grm. Kohlensäure, welche 31,37% C. und 0,07 Grm. Wasser, welches 2,76% Wasserstoff entspricht.

VII. 0,7242 Grm. des Salzes verloren beim Trocknen bei 130° 0,0844 Grm. Wasser, was 11,65% Wasser entspricht.

VIII. 0,8831 Grm. des Salzes verloren beim Trocknen bei 140° 0,103 Grm. Wasser, was 11,66% Wasser entspricht.

IX. 0,4725 Grm. des Salzes verloren beim Trocknen bei 170° 0,0564 Grm. Wasser, was 11,93% Wasser entspricht.

X. 0,4574 Grm. des Salzes verloren beim Trocknen bei 130° 0,054 Grm. Wasser, was 11,60% Wasser entspricht.

Für das wasserfreie Salz haben wir folglich:

		Berechnet	Gefunden					
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C_{14}	= 84 ..	31,29..	» ..	» ..	» ..	» ..	» ..	..31,31
H_6	= 6 ..	2,23..	» ..	» ..	» ..	» ..	» ..	.. 2,76
Ba	= 68,5..	25,51..	25,33..	25,43..	25,39..	» ..	» ..	»
N	= 14 ..	5,21..	» ..	» ..	» ..	» ..	» ..	»
S_2	= 32 ..	11,92..	» ..	» ..	» ..	..12,55..	12,13..	»
O_8	= 64 ..	23,84..	» ..	» ..	» ..	» ..	» ..	»
$C_{14}H_6BaNS_2O_8$	= 268,5..	100,00						

Für das wasserhaltige Salz haben wir:

	Berechnet	Gefunden			
		VII.	VIII.	IX.	X.
$C_{14}H_6BaNS_2O_8 + 4HO$	...11,82	11,65...	11,66...	11,93...	11,60.

Um das Kalksalz darzustellen, wurde die Säure in heissem Wasser gelöst und mit Marmor gesättigt. Die filtrirte Lösung wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Weingeist behandelt und das zurückgebliebene, in Weingeist unlösliche Kalksalz in Wasser gelöst. Beim Verdampfen der Lösung, wird das Salz in Form krystallinischer Krusten erhalten. Beim Glühen zersetzt sich das Salz, indem Benzonitryl entweicht und schwefelsaurer Kalk zurückbleibt, welcher mit einer unbedeutenden Menge Kohle gemischt ist.

0,6902 Grm. des bei 123° C. getrockneten Kalksalzes, gaben 0,2118 Grm. schwefelsauren Kalk, was 9,02% Ca entspricht. Die Formel $C_{14}H_6CaNS_2O_8$ erfordert 9,09% Ca.

—

Aus dem Vorhergehenden ist zu ersehen, dass bei der Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Benzonitryl eine Copulation der Schwefelsäure mit Benzonitryl vor sich geht, und zwar ohne Entwickelung von Ammoniak; zugleich aber erfolgt auch eine Zersetzung in Ammoniak und die Benzoë-Gruppe. Ausserdem wurden noch andere Produkte erhalten, wie überhaupt die Reaktion äusserst zusammengesetzt ist, weil die Reagenzien, welche zur Trennung der sich bildenden Körper angewendet wurden, selbst auf das ursprüngliche Produkt einwirken, wie es die obenerwähnte Bildung von Benzoë-Aether beweist. Ich hoffe in Zukunft die Ehre zu haben, der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften eine vollständige Untersuchung sowohl der Sulfobenzaminsäure und der anderen Produkte vorzulegen, welche sich bei Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Benzonitryl bilden, als auch eine Untersuchung über die Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Chlor-Benzoyl, Benzamid, das Benzoë-Anhydrid und andere Produkte der Benzoëreihe, womit ich gegenwärtig beschäftigt bin.

St. Petersburg, den 6. Februar 1858.

(Aus dem *Bull. phys.-math. T. XVI No. 24.*)

$\frac{5}{17}$ Mars 1858.

Recherches sur la constitution chimique de l'hydrobenzamide et de l'amarine; par A. BORODINE.

Le but que je m'étais proposé, était surtout de définir la différence de composition chimique pour les hydramides et leurs alcalis isomères. Les deux espèces de composés étant isomères et dérivant du même type ammoniaque, leur différence chimique dépend évidemment des groupes substituant l'hydrogène. Supposant dans les hydramides l'existence de groupes diatomiques je prétendais de trouver dans leurs isomères des groupes monoatomiques. La détermination de la quantité d'hydrogène appartenant encore à l'ammoniaque et par conséquent susceptible à une substitution ultérieure, m'a paru conduire à la résolution de la question proposée. J'ai fait choix des derivés ammoniacaux de l'essence d'amandes amères: savoir l'hydrobenzamide et l'amarine. Les deux corps ont été soumis à l'action de l'iodure d'éthyle.

Un équivalent d'hydrobenzamide mêlé à un peu plus de deux équivalents d'iodure d'éthyle est maintenu pendant quelques heures entre 80° et 100°. Le mélange se colore en brun foncé, s'épaissit beaucoup

et finit par prendre une consistence de la térebenthine. Cette matière renferme presque toujours une quantité plus ou moins petite d'un corps cristallin. Celui-ci se présente sous la forme de fines aiguilles. Il paraît constituer l'iodhydrate d'amarine, provenant d'une réaction secondaire. On chasse l'excès de l'iodure d'éthyle à l'aide d'une douce chaleur. L'hydrobenzamide fournit à peu près le double de son poids du produit séché à 100°. Or, deux éq. de l'iodure d'éthyle réagissent contre un éq. d'hydrobenzamide. On reprend la matière par l'alcool, qui la dissout très aisément. La solution alcoolique est additionée d'une petite quantité d'eau; le mélange se trouble et dépose une petite quantité de substance qui entraîne quelques impuretés. On décante la solution limpide et on en précipite presque la totalité du produit, qu'elle renferme. Ce corps se précipite sous la forme d'une huile très épaisse, colorée en rouge brun. Il se dépose quelquefois en même temps une petite quantité du corps cristallin dont la majeure partie reste cependant en dissolution. On filtre le liquide huileux à travers un linge, pour le séparer du corps cristallin. Le liquide filtré est repris par l'alcool et traité à chaud par du charbon animal. La solution, filtrée de nouveau et évaporée au bain-marie, abandonne le produit sous la forme d'une résine visqueuse et transparente. Il est cependant bien difficile à obtenir ce corps à l'état de pureté parfaite; on est quelquefois obligé de répéter les précipitations fractionnées.

Le corps qu'on obtient est très soluble dans l'alcool. L'eau bouillante le dissout aussi mais en proportion peu considérable; la solution faite à chaud se trouble

par le refroidissement et s'éclaircit au bout de quelque temps en déposant des gouttelettes huileuses qui se prennent bientôt en une masse résineuse. La solution refroidie est encore précipitée par l'ammoniaque. Les solutions sont neutres. L'éther ne paraît pas dissoudre ce corps. L'acide sulfurique le dissout à chaud en se colorant en brun; chauffée davantage, la solution noircit en dégageant des vapeurs d'iode et de l'acide sulfureux. Ce corps fond très facilement; une température de 150° ne paraît pas l'altérer sensiblement; une chaleur plus élevée le décompose. La solution alcoolique du composé, mêlée à une solution alcoolique du nitrate d'argent précipite de l'iodure d'argent. L'oxyde d'argent, l'oxyde de plomb hydraté et la potasse déterminent une décomposition analogue; il se forme de l'iodure de ces métaux.

Lorsqu'on chauffe une dissolution alcoolique de ce produit avec un excès d'oxyde d'argent, ou d'oxyde hydraté de plomb, on obtient de l'iodure de ces métaux et une solution acre et amère, qui présente une réaction alcaline. La solution filtrée, et traitée par du charbon animal, est évaporée au bain-marie. On obtient alors une matière résineuse, molle et visqueuse. Ce corps, à peine soluble dans l'eau, se dissout au contraire très aisément dans l'alcool. L'éther le dissout aussi mais en quantité beaucoup plus faible. La solution alcoolique est précipitée par le nitrate d'argent; le précipité floconneux qu'on obtient s'altère rapidement en se colorant en brun. L'acide sulfurique dissout le corps; la solution brunit à la chaleur et se décompose en dégageant de l'acide sulfureux. Chauffé dans un tube fermé par un bout, ce corps fond et se

met à bouillir en se décomposant; il distille en même temps un liquide huileux fortement alcalin. — On peut aussi employer la potasse pour la préparation de ce composé, mais le produit qu'on obtient alors est fortement coloré et difficile à purifier. L'iodure formé et l'excès de la potasse peuvent être enlevés par le lavage à l'eau.

Purifié, autant que possible, par le traitement avec du charbon animal et les précipitations fractionnées, ce corps desséché était soumis à l'analyse. Les chiffres obtenus conduisent au rapport: $C_{50}H_{28}N_2O_2$.

	Analyse.	Calcule.
C =	86,99% .... 81,40%.	80,67%.
H =	7,98% .... 7,49%.	7,52%.

On peut considérer ce corps comme une molécule double d'oxyde d'ammonium, dont les six atomes d'hydrogène sont remplacés par les trois groupes diatomiques $C_{14}H_6$, les deux autres étants remplacés par les deux groupes d'éthyle:

$$N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}O \qquad N\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\C_{14}H_6\\C_{14}H_6\end{matrix}\right\}O$$

$$N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}O \qquad N\left\{\begin{matrix}C_{14}H_6\\C_{14}H_6\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O$$

L'hydrobenzamide est alors considérée comme une molécule double d'ammoniaque, qui a échangé tout son hydrogène pour les trois groupes diatomiques $C_{14}H_6$:

$$N\begin{cases}H\\H\\H\end{cases}\qquad\qquad N\begin{cases}C_{14}H_6\\C_{14}H_6\\C_{14}H_6\end{cases}$$
$$N\begin{cases}H\\H\\H\end{cases}$$

Or, l'hydrobenzamide, représentant un dérivé ammoniacal tertiaire, le corps précédent représente une sorte de base ammoniée.

Cette interprétation est vérifiée par l'expérience.

Lorsqu'on traite le composé $C_{50}H_{28}N_2O_2$ de nouveau par l'iodure d'éthyle à chaud, il n'y a plus de réaction nette. Les produits qu'on obtient alors sont un peu différents selon la durée de l'opération et la température. On y reconnaît toujours un corps développant à la chaleur une odeur très irritante qui provoque le larmoiement et des maux de tête. Puis on y trouve plusieures substances résineuses qui contiennent presque toujours de l'iode en quantité très variable.

Le composé précédent, dérivant de deux molécules d'ammonium, ses dérivés salins des acides monobasiques doivent, par conséquent, représenter une molecule double d'un sel d'ammoniaque correspondant.

Or, le produit de l'action de l'iodure d'éthyle sur l'hydrobenzamide, représentant un iodhydrate du composé précédent, doit être envisagé par la formule suivante:

$$N\begin{cases}C_4H_5\\C_{14}H_6\\C_{14}H_6\end{cases}I \qquad N\begin{cases}C_{14}H_6\\C_{14}H_6\\C_4H_5\end{cases}I \qquad \text{équiv. à} \qquad N\begin{cases}H\\H\\H\\H\end{cases}I \qquad N\begin{cases}H\\H\\H\\H\end{cases}I$$

Cette composition est vérifiée par l'analyse:

Analyse.	Calcule.
I = 41,00%.... 41,25%.	41,44%.

Le sulfate s'obtient facilement par double décomposition. On l'obtient en chauffant légèrement une dissolution alcoolique d'iodhydrate précédent avec un léger excès du sulfate d'argent. La solution filtrée et traitée, s'il le faut, par du charbon animal, est évaporée au bain-marie. Le résidu visqueux et résineux, qu'on obtient alors constitue le *sulfate*. Il fond à peu près à 100° et se décompose par une chaleur plus forte. Il est très peu soluble dans l'eau et entièrement insoluble dans l'éther. L'alcool le dissout en grande quantité. La solution alcoolique est décomposée par la potasse: il se forme du sulfate de potasse et le corps $C_{50}H_{28}N_2O_2$ reste en dissolution. Sa formule doit être représentée par:

$$N\left\{\begin{matrix}S_2O_4\\C_4H_5\\C_{14}H_6\\C_{14}H_6\end{matrix}\right\}O_4 \quad N\left\{\begin{matrix}C_{14}H_6\\C_{14}H_6\\C_4H_5\end{matrix}\right\} \quad \text{équiv. à} \quad N\left\{\begin{matrix}S_2O_4\\H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}O_4 \quad N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}$$

Analyse.	Calcule.
$S_2H_2O_8$ = 21,11%.	21,68%.

L'azotate s'obtient en mélangeant des solutions alcooliques d'iodhydrate décrit et d'azotate d'argent, ce dernier pris en léger excès. Il se forme de l'iodure

d'argent; on élimine l'excés du nitrate argentique par du sel marin ajouté en poudre au mélange. La solution filtree est évaporée au bain-marie. On lui enlève les sels de soude par des lavages à l'eau froide. *L'azotate* se présente alors sous la forme d'une résine molle, visqueuse et très fusible. L'alcool le dissout très aisement. L'eau bouillante le dissout aussi en petite quantité; la solution se trouble par le refroidissement et depose le corps en gouttelettes, qui se concrètent peu à peu en une masse résineuse. La solution refroidie est limpide; l'ammoniaque la précipite en blanc. Ce corps est décomposé par la chaleur. Sa formule est exprimée par:

$$N\left\{\begin{matrix}NO_4\\C_4H_5\\C_{14}H_6\\C_{14}H_6\end{matrix}\right\}O_2 \quad N\left\{\begin{matrix}C_{14}H_6\\C_{14}H_6\\C_4H_5\\NO_4\end{matrix}\right\}O_2 \qquad \text{équiv. à} \qquad N\left\{\begin{matrix}NO_4\\H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}O_2 \quad N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\\H\\NO_4\end{matrix}\right\}O_2$$

L'acétate s'obtient par double décomposition, en traitant la solution alcoolique du composé précédent par une solution alcoolique d'acétate de potasse. Il se forme sur le champ un dépôt d'azotate de potasse. Le mélange, étant évaporé au bain-marie, on lui enlève les sels potassiques par les lavages à l'eau froide. *L'acétate* se présente alors sous la forme d'une résine, peu soluble dans l'eau et presque insoluble dans l'é-

ther. L'alcool le dissout très facilement. Il se décompose par la chaleur.

Les deux derniers corps n'ont pas été analysés.

Un mélange, d'un équivalent d'amarine avec un peu plus d'un équivalent d'iodure d'éthyle, chauffé pendant quelques heures entre 80° et 100° se concrète en une masse saline, colorée en jaune. La masse est reprise à chaud par l'alcool de 60% qui la dissout très aisément. La solution est rouge brun [1]). Abandonnée à l'évaporation spontanée, elle dépose deux espèces de cristaux. Ceux qui se déposent les premiers se présentent sous la forme de longues aiguilles soyeuses, entièrement blanches, groupées autour d'un centre commun ou en aigrettes. Ceux qui se déposent plus tard sont des gros prismes obliques à base rhombe, quelquefois terminés par un biseau; ils sont ordinairement jaunâtres. On sépare les cristaux par le triage. 7,5 gmm. d'amarine donnent à peu près 11,5 gmm. du mélange des deux sels, dont les quantités sont à peu près égales. On lave les cristaux rapidement à l'alcool et on les dissout séparément dans l'alcool à chaud. Une seule cristallisation suffit pour les rendre purs.

Les cristaux soyeux, facilement solubles dans l'alcool, se dissolvent au contraire difficilement dans l'eau. La dissolution aqueuse faite à chaud dépose par le

1) La coloration rouge provient d'une petite quantité d'un corps, cristallisant en prismes brillants à base rhombe d'un rouge grénat. Il est moins soluble que les gros prismes et plus soluble que les aiguilles soyeuses. L'eau ne le dissout pas; il est détruit par les alcalis. La solution alcoolique, ayant déposé ces cristaux ne possède qu'une couleur jaunâtre. Ce corps n'est autre chose que le triiodure d'éthyle.

refroidissement de petits cristaux prismatiques groupés en étoiles. Ils sont à peu près insolubles dans l'éther. La solution alcoolique traitée à chaud par l'ammoniaque fournit une base, qui possède tous les caractères physiques et chimiques de l'amarine [2]); traitée par l'iodure d'éthyle elle donne les mêmes produits que cette dernière. Or, les cristaux soyeux constituent l'iodhydrate de l'amarine. La réaction de l'iodure d'éthyle sur l'amarine peut donc être exprimée par l'équation suivante:

$$2(C_{42}H_{18}N_2) + 2(C_4H_5I) =$$
$$C_{42}H_{18}N_2,\ IH + C_{42}H_{16}(C_4H_5)_2N_2,\ IH.$$

Or, le second produit, cristallisant en gros prismes obliques, doit représenter l'iodhydrate de la diéthylamarine.

En effet, lorsqu'on chauffe la dissolution alcoolique de ce corps avec de la potasse, on obtient de l'iodure de potassium et une base nouvelle. Il est aisé à l'obtenir en gros prismes obliques à base rhombe. Son pouvoir refringent est beaucoup moindre que celui de l'iodhydrate. Presque insoluble dans l'eau, elle se dissout au contraire très aisément dans l'alcool; l'alcool bouillant paraît la dissoudre en toute proportion. L'éther la dissout très bien et la dépose, par l'évaporation, en beaux cristaux. Elle font entre 110° et 115° et se solidifie à peu près à 70°. Chauffée davantage elle se met à bouillir en se décomposant. Elle est attaquée par les acides nitrique et sulfurique concentrés.

---

2) L'amarine cristallise le plus souvent en prismes obliques à base rhombe; les prismes à six pans paraissent provenir des premiers par la troncature des arêtes aiguës.

Sa composition élémentaire peut être représentée par les rapports: $C_{50}H_{26}N_2$.

	Analyse.	Calcule.
C =	84,69% ... 84,84%.	84,74%.
H =	7,31% .... 7,63%.	7,34%.

L'iodhydrate de diéthylamarine se présente en beaux cristaux volumineux, réfractants fortement la lumière. Il est beaucoup plus soluble dans l'eau et l'alcool que le sel d'amarine correspondant. L'éther n'en dissout que des traces. La solution alcoolique se laisse facilement su saturer, de sorte qu'elle ne dépose rien par le refroidissément; mais lorsqu'on agite la solution on voit à l'instant même se séparer des cristaux en abondance. Ce corps fond entre 200° et 210° en un liquide huileux et se solidifie entre 150° et 160° en une masse amorphe et transparente. Une chaleur plus élevée le décompose. Sa composition élémentaire peut être exprimée par la formule: $C_{42}H_{16}(C_4H_5)_2N_2$, IH.

	Analyse.	Calcule.
I =	26,66%.	26,19%.

Le chlorhydrate s'obtient par le même procédé que celui d'amarine. Il forme de gros prismes obliques à base rhombe. Il est très soluble dans l'alcool. L'eau bouillante le dissout aussi en grande quantité. La solution alcoolique n'est pas précipitée par l'eau. La solution aqueuse peut être facilement sursaturée à chaud. L'éther ne le dissout pas sensiblement. Il présente la composition suivante: $C_{42}H_{16}(C_4H_5)_2N_2ClH$.

	Analyse.	Calcule.
Cl =	9,13%.	9,06%.

Le chloromercurate constitue une poudre blanche soluble dans l'eau bouillante. La solution faite à chaud le dépose par le refroidissement en grains microscopiques cristallins. On l'obtient en précipitant la solution aqueuse du chlorhydrate par une solution de chlorure mercurique.

Le chloroplatinate se présente sous la forme d'une poudre jaunâtre, insoluble dans l'eau et l'éther mais soluble dans l'alcool. On l'obtient en précipitant une solution aqueuse du chlorhydrate par une solution de chlorure platinique. Lorsqu'on prend ces corps en solutions alcooliques, le sel s'obtient en petits cristaux prismatiques.

Le sulfate s'obtient en traitant une solution alcoolique de la diéthylamarine par l'acide sulfurique dilué. Le sel se sépare par l'évaporation sous la forme d'une masse gommeuse. Il se dissout assez bien dans l'eau. Il est très soluble dans l'alcool et presque insoluble dans l'éther.

L'acétate se prépare en saturant l'acide acétique par la diéthylamarine. La solution laisse par l'évaporation une masse gommeuse extrêmement soluble dans l'eau et l'alcool. L'éther n'en dissout que des traces. La solution aqueuse est précipitée par l'ammoniaque; la base s'en sépare alors sous la forme d'une résine molle, se solidifiant au bout de quelque temps. Tous les sels de diéthylamarine et la base même possèdent une saveur très amère.

Un mélange de l'iodure d'éthyle et de diéthylamarine, maintenu pendant quelques heures entre 80° et 100° se convertit en une masse résineuse et visqueuse, ressemblant beaucoup au produit qu'on obtient avec l'hy-

drobenzamide. Très soluble dans l'alcool elle se dissout difficilement dans l'éther. L'eau bouillante en dissout une petite quantité; la solution devient laiteuse par le refroidissement et s'éclaircit au bout de quelque temps en déposant le produit en gouttelettes huileuses, qui se convertissent peu à peu en une masse résineuse. L'ammoniaque précipite la solution aqueuse en blanc. Une dissolution alcoolique de ce corps estdé composée à chaud par l'oxyde d'argent ou l'oxyde hydraté de plomb. Il se forme de l'iodure de ces métaux et une base nouvelle. Cette dernière se sépare d'une solution alcoolique en forme de prismes rhomboïdaux aplatis. Elle est à peine soluble dans l'eau, mais la solution possède cependant une saveur fortement amère. L'alcool la dissout aisément. La solution évaporée rapidement dépose ce composé sous la forme d'une huile qui se concrète par l'agitation. L'éther la dissout aussi mais en quantité beaucoup moindre. Elle fond environ à 90°.

Chauffée sur une lame de platine elle fond, se colore en brun et bout en se décomposant; les produits de décomposition sont volatils sans résidu et ne laissants pas de charbon.

Le sulfate ressemble au sulfate de diéthylamarine.

Le chloroplatinate-cristallise en petites tables carrées d'un jaune orangé. On l'obtient en ajoutant une solution de chlorure platinique à une solution alcoolique de la base, additionée de l'acide chlorhydrique.

Cette nouvelle base est attaquée à 100° par l'iodure d'éthyle; il se forme un iodhydrate entièrement semblable au précédent. Une solution alcoolique et froide du produit, additionnée par de la potasse en

fragments, se convertit en une bouillée de petites cristaux prismatiques. Lorsqu'on chauffe le mélange légèrement, les cristaux se dissolvent et se séparent de nouveau par le refroidissement.

Je ne pouvais pas analyser ces corps faute de matière. Toutefois ces faits me paraissent suffisants pour démontrer que l'amarine renferme au moins trois molécules d'hydrogène apppartenants encore à l'ammoniaque et susceptibles à une substitution ultérieure. Les groupes hydrocarboniques remplaçant le reste de l'hydrogène d'ammoniaque doivent donc contenir moins d'hydrogène que le groupe $C_{14}H_6$, l'amarine et l'hydrobenzamide ayant la même constitution élémentaire. Aussi convient-il de considérer l'amarine comme une molécule d'ammoniaque, dans laquelle un atome d'hydrogène est remplacé par un atome d'ammonium, car étant une base *monoatomique* (formant les sels neutres avec 1 atome d'acide monobasique) elle renferme cependant deux atomes d'azote. Peut être, pourra-t-on représenter l'amarine par une formule semblable.

$$N\begin{cases} N(C_{14}H_5)_3H \\ H \\ H \end{cases}$$

Cette interprétation pourrait aussi expliquer, pourquoi les deux éq. d'hydrogène sont plus faciles à substituer que le troisième.

Pourtant je ne veux pas encore considérer ce travail comme achevé par rapport à la constitution de l'amarine; je tâcherai d'étudier avec plus de soin les composés decrits.

(Tiré du Bulletin phys.-mathém. T. XVII N° 8.)

$\frac{29 \text{ Januar}}{10 \text{ Februar}}$ 1858.

Über den Zusammenhang einiger physikalischen Eigenschaften der Körper mit ihren chemischen Reaktionen; von D. MENDELEJEF.

Jede chemische Reaktion lässt sich durch die Gleichung:

$$A = B$$

ausdrücken, worin *A* die Summe der Gewichte der wirkenden Körper, *B* aber die Summe der Produkte ist.

Meine Absicht ist nun zu zeigen, dass dieselbe Gleichung annähernd auch vielen physikalischen Eigenschaften genügen kann und zwar in der ganzen Reihe jener chemischen Reaktionen, welche man Substitutionen nennt.

Seit langer Zeit werden dreierlei chemische Reaktionen unterschieden: die Zusammensetzung (composition, сложение или соединение); die Substitution oder Ersetzung (doppelte Zersetzung im Sinne der neueren Ansicht, substitution, замѣщение) und die Zersetzung (decomposition, разложение); noch sind aber die genauen Unterschiede dieser Reaktionen nicht hinreichend festgestellt und in vielen speciellen Fällen sind die Meinungen der Chemiker darüber verschieden.

Es lässt sich jedoch diesem wichtigen Mangel leicht durch folgendes, schon im Anfange unseres Jahrhunderts von Gay-Lussac, Ampère u. a. gefundene, aber erst von Gerhardt angewendete Gesetz, abhelfen:

Die rationelle Formel aller chemischen Verbindungen, oder das Gewicht des chemischen Molecules, entspricht beinahe[1]) den gleichen Volumen der Dämpfe, z. B. 4 Volumen eines Äquivalentes Sauerstoff, wenn wir uns der Äquivalente von Berzelius bedienen.

Ehe wir zur Bestimmung der Reaktionen schreiten, wollen wir einige Folgerungen aus dem genannten Gesetze ziehen.

Auf dasselbe uns stützend erhalten wir, wenn *D* das specifische Gewicht der Dämpfe und *P* das der rationellen Formel (oder dem Molecul) entsprechende Gewicht ist, für jeden Körper folgende Proportionen:

$$\frac{P}{D} : \frac{100}{1{,}10564} = 4 : 1, \ldots\ldots\ldots\ldots \text{I.}$$

wo $\frac{P}{D}$ das Volumen eines Moleculs Dampf eines Körpers und $\frac{100}{1{,}10564}$ (das Äquivalent dividirt durch das specifische Gewicht) das Volumen eines Äquivalents Sauerstoff. Aus dieser Gleichung folgt:

$$\frac{P}{D} = 4 . \frac{100}{1{,}10564} = 361{,}78 \ldots.$$

$$P = D \times 361{,}78 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \text{II.}$$

$$D = \frac{P}{361{,}78\ldots} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \text{III.}$$

Hieraus folgt, dass aus dem Gewichte P des Molecules, oder dem, der rationellen Formel entsprechen-

den, Gewichte immer das specifische Gewicht des Dampfes D leicht annähernd gefunden werden kann[2]), z. B. aus der rationellen Formel des Acetons (C^2H^3) $C^4H^3O^2$ erhalten wir für das specifische Gewicht seines Dampfes:

$$D = \frac{725}{361{,}78\ldots} = 2{,}0039\ldots.$$

Untersuchungen geben aber dafür 2,0025. Umgekehrt kann man durch die Formel II das annähernde Gewicht P, welches der rationellen Formel entspricht, bestimmen, wenn nur das specifische Gewicht der Dämpfe bekannt ist. Z. B. das specifische Gewicht des Oktylen ist 3,88 und das Gewicht seines Molecules

$$P = 3{,}88 \times 361{,}78\ldots = 1403{,}6$$

Der rationellen Formel $C^{16}H^{16}$ des Oktylen entspricht aber in der Wirklichkeit die Zahl 1400,0... Ebenso können wir erfahren, dass die rationelle Formel des des Schwefels (der in Dampf übergeht) S^{12} ist[3]), die des Phosphors[4]) P^4, die des Arseniks[5]) As^4, die des Chlorsiliciums[6]) Si^2Cl^4, die der Chlorschwefelsäure[7]) $S^2O^4Cl^2$, die des Kakodyls[8]) $As^2(C^2H^3)^4$, die des Äthers $C^8H^{10}O^2$, die der Kohlensäure C^2O^4 u. s. w.

Nun können wir leicht zur genauen Bestimmung der drei chemischen Reaktionen übergehen.

Zusammensetzung ist eine solche chemische Reaktion, durch welche man aus einer gegebenen Zahl von Moleculen (oder rationellen Formeln) eine geringere Zahl derselben erhält, z. B. aus zweien eine; so erhält man aus Cl^2 und C^4H^4 die Flüssigkeit der holländischen Chemiker $C^4H^4Cl^2$.

Substitution ist eine solche Reaktion, durch welche man aus einer gegebenen Zahl von Moleculen eine

gleiche Zahl derselben erhält; z. B. aus zweien — zwei; so erhält man bei der Wirkung des Alkohols $C^4H^6O^2$ auf Essigsäure $C^4H^4O^4$ — essigsaures Äthyl $C^8H^8O^4$ und Wasser H^2O^2.

Bei der Zersetzung endlich erhält man aus einer gegebenen Zahl von Moleculen eine grössere Zahl; z. B. aus der Benzösäure $C^{14}H^6O^4$, Benzin $C^{12}H^6$ und Kohlensäure C^2O^4.

Da die, den Moleculen oder den rationellen Formeln entsprechenden, Volumina der Dämpfe für alle Körper gleich sind, so folgt, dass 1) bei der Zusammensetzung die Summe der Volumina der Dämpfe der wirkenden Körper grösser ist, als die der hervorgegangenen; 2) bei der Substitution beide Summen annähernd gleich sind; und 3) bei der Zersetzung die Summe der Volumina der Dämpfe der hervorgegangenen Körper grösser ist, als die der wirkenden Körper.

Die folgenden Reaktionen sind Substitutionen, denn (V. A) die Summe der Volumina der Dämpfe der wirkenden Körper ist annähernd gleich (V. B) der Summe der Volumina der Dämpfe der hervorgegangenen.

				Volum. d. Dämpfe. V. A.	V. B.
$C^4H^4O^4$	$+C^4H^6O^2$	$=C^8H^8O^4+H^2O^2$	(9)	4+4	4+4
$NC^{12}H^7$	$+3Cl^2$	$=NC^{12}H^4Cl^3+3HCl$		4+3×4	4+3×4
HCl	$+C^4H^6O^4$	$=C^4H^5Cl+H^2O^2$		4+4	4+4
Hg^2Cl	$+Hg^2Cl$	$=Hg^2+Hg^2Cl^2$		4+4	4+4
$C^4H^3O^2Cl$	$+H^2O^2$	$=HCl+C^4H^4O^4$		4+4	4+4
Si^2Cl^4	$+4C^4H^6O^2$	$=(C^4H^5)^4Si^2O^6+4HCl$		4+4×4	4+4×4
S^4Cl^2	$+Cl^2$	$=S^2Cl^2+S^2Cl^2$		4+4	4+4
$C^8H^{10}O^2$	$+H^2O^2$	$=C^4H^6O^2+C^4H^6O^2$		4+4	4+4
$C^8H^6O^6$	$+H^2O^2$	$=C^4H^4O^4+C^4H^4O^4$		4+4	4+4
$NC^{12}H^7$	$+C^4H^5Br$	$=NC^{16}H^{11}+HBr$		4+4	4+4
H^2	$+Cl^2$	$=HCl+HCl$		4+4	4+4

Beispiele für Zusammensetzungen sind folgende Reaktionen:

				V. A.	V. B.
C^4H^4	$+ Cl^2$	$= C^4H^4Cl^2$	.....	4 + 4	4
C^6H^5Br	$+ Br^2$	$= C^6H^5Br^2$	.....	4 + 4	4
Hg^2	$+ Cl^2$	$= Hg^2Cl^2$	.....	4 + 4	4
C^4H^4	$+ H^2O^2$	$= C^4H^6O^2$	.....	4 + 4	4
$2H^2$	$+ O^4$	$= 2H^2O^2$	2	× 4 + 4	2 × 4
$3C^4H^4O^2$		$= C^{12}H^{12}O^6$	.....	3 × 4	4
$2C^4H^4O^2$	$+ O^4$	$= 2C^4H^4O^4$	2	× 4 + 4	2 × 4

Beispiele für Zersetzungen:

			V. A.	V. B.
$C^{14}H^6O^4$	$= C^{12}H^6 + C^2O^4$	.....	4	4 + 4
$NC^4H^5O^2$	$= H^2O^2 + NC^4H^3$	.....	4	4 + 4
$C^5H^4Cl^2$	$= C^4H^2Cl + HCl$	.....	4	4 + 4
$2C^4H^6O^4 + O^4$	$= 2C^4H^4O^2 + 2H^2O^2$	2	× 4 + 4. 2	× 4 + 2 × 4
$C^5H^{10}O^2$	$= C^5H^8 + H^2O^2$	.....	4	4 + 4
$C^6H^6I^2$	$= C^6H^5I + HI$	.....	4	4 + 4

Alle zu unserer Zeit anerkannten chemischen Reaktionen gehören zu diesen drei. So gehört die Oxydation entweder zu den Zusammensetzungen (z. B. die Oxydation des Wasserstoffes und Aldehyds), oder zu den Zersetzungen (z. B. die Überführung des Alkohols in Aldehyd [10]).

Es muss noch bemerkt werden, dass man bei Substitutionen oft aus zwei Körpern einen erhält (z. B. die Beispiele 7, 8, 9 und 11), oder aus einem Körper zwei (Beispiel 4).

Aus dem Vergleiche der Volumina der Dämpfe bei verschiedenen Reaktionen folgt, dass bei den Substitutionen die Gleichung

$$A = B$$

nicht nur dem Gewichte genügt, sondern annähernd auch dem Volumen der Dämpfe.

Ferner zeigt sich, dass bei den Substitutionen dieselbe Formel auch annähernd dem specifischem Volumen im festen und flüssigen Zustande, der specifischen Wärmecapacität und dem Siedpunkte genügt, was auch folgende Beispiele erweisen:

Wirkende und hervorgegangene Körper A und B.	Gewicht des chemischen Molecul P.	Dampfvolumen V.	Gefundenes mittleres specifisches Gewicht bei gewöhnlicher Temperatur d.	Spec. Volumen bei gewöhnl. Temper. $SV^{11}) = \frac{P}{d}$.	Siedepunkt (mittlerer nach Beobachtungen) T.	Wärmecapacität bei gewöhnlicher Temperatur nach Beobachtungen k.	Specifische Wärmecapacität bei gewöhnl. Temper. SW = P. K.
1. Alkohol $C^4H^6O^2$	575	4	0,800 [12])	719	78°	0,626 [13])	360
Essigsäure $C^4H^4O^4$	750	4	1,062 [14])	706	117°	0,508 [15])	381
Summe A	1325	8		1425	195°		741
Essigsaures Äthyl $C^3H^8O^4$ ...	1100	4	0,900 [16])	1222	74°	0,479 [17])	527
Wasser H^2O^2	225	4	1,000	225	100°	1,000	225
Summe B	1325	8		1447	174°		752
2. Essigsäureanhydrit $C^4H^6O^6$ ..	1275	4	1,076 [18])	1185	138°	—	—
Wasser H^2O^2	225	4	1,000	225	100°	1,000	225
Summe A	1500	8		1410	238°		—
Essigsäure $C^4H^4O^4$	750	4	1,062	706	117°	0,508	381
Essigsäure $C^4H^4O^4$	750	4	1,062	706	117°	0,508	381
Summe B	1500	8		1412	234°		762
3. Quecksilberchlorür Hg^2Cl....	2945	4	7,039 [19])	418	—	0,052 [20])	153
Quecksilberchlorür Hg^2Cl....	2945	4	7,039	418	—	0,052	153
Summa A	5890	8		836	—		306

A und A.	P.	V.	d.	SV.	T.	k.	SW.
Quecksilber Hg^2	2500	4	13,596 [21])	184	360°	0,0337 [22])	84
Quecksilberchlorid Hg^2Cl^2 ...	3390	4	5,321 [23])	637	—	0,69 [24])	234
Summe B	5890	8		821	—		318
4. Chlorsilicium Si^2Cl^4.....	2142	4	1,505 [25])	1423	59°	0,19 [26])	407
Alkohol 4 ($C^4H^6O^2$).....	4(575)	4 (4)	0,800	4 (719)	4 (78°)	0,626	4(360)
Summe A	4442	20		4299	371°		1847
Kieselsaur. Äthyl $(C^4H^5)^4Si^2O^5$	2612	4	0,933 [27])	2800	167°	—	—
Chlorwasserstoff 4 (HCl)	4(457,5)	4 (4)	1,27 [28])	4 (360)	—	—	—
Summe B	4442	20		4240	—		—
5. Alkohol $C^4H^6O^2$	575,0	4	0,800	719	78°	0,626	360
Salpetersäure HNO^6	787,0	4	1,521 [29])	518	86°	0,445 [30])	350
Summe A	1362,5	8		1237	164°		710
Salpetersaur. Äthyl $C^4H^5NO^6$.	1137,5	4	1,112 [31])	1023	85°	—	—
Wasser H^2O^2	225	4	1,000	225	100°	1,000	225
Summe B	1362,5	8		1248	185°		—
6. Amylalkohol $C^{10}H^{12}O^2$	1100	4	0,817 [32])	1346	132°	0,587 [33])	646
Ameisensäure $C^2H^2O^4$.....	575	4	1,221 [34])	471	100°	0,604 [35])	347
Summe A	1675	8		1817	232°		993

Ameisensaur. Amyl $C^{12}H^{12}O^4$.	1450	4	0,879 [36])	1650	115°	—	—
Wasser H^2O^2	225	4	1,000	225	100°	1,000	225
Summe B	1675	8		1875	215°		—
7. Methylalkohol $C^2H^4O^2$	400	4	0,804 [37])	497	64°	0,626 [38])	250
Buttersäure $C^5H^8O^4$	1100	4	0,972 [39])	1132	159°	0,414 [40])	455
Summe A	1500	8		1629	223°		705
Buttersaures Methyl $C^{10}H^{10}O^4$	1275	4	0,892 [41])	1429	102°	0,492 [42])	627
Wasser H^2O^2	225	4	1,000	225	100°	1,000	225
Summe B	1500	8		1654	202°		852
8. Phensäure $C^{12}H^6O^2$.....	1175	4	1,062 [43])	1106	192°	—	—
Methylalkohol $C^2H^4O^2$	400	4	0,804	497	64°	0,626	250
Summe A	1575	8		1603	256°		—
Anisöl $C^{14}H^8O^2$	1350	4	0,991 [44])	1362	152°	—	—
Wasser H^2O^2	225	4	1,000	225	100°	1,000	225
Summe B	1575	8		1587	252°		—
9. Benzoësäure $C^{14}H^6O^4$.....	1525	4	1,201 [45])	1270	251°	—	—
Amylalkohol $C^{10}H^{12}O^2$	1100	4	0,817	1346	132°	0,587	646
Summe A	2625	8		2616	383°		—
Benzoësaures Amyl $C^{24}H^{16}O^4$	2400	4	0,9925 [46])	2418	261°	—	—
Wasser H^2O^2	225	4	1,000	225	100°	1,000	225
Summe B	2625	8		2643	361°		—

A und B.	P.	V.	d.	SV.	T.	k.	SW.
10. Halbchlorschwefel S^4Cl^2	1690	4	1,686 [47])	1002	139°	0,203 [48])	344
Chlor Cl^2	890	4	1,36 [49])	655	—	—	—
Summe A	2580	8		1657	—		—
Chlorschwefel S^2Cl^2	1290	4	1,620 [50])	796	64°	—	—
Chlorschwefel S^2Cl^2	1290	4	1,620	796	64°	—	—
Summe B	2580	8		1592	128°		—
11. Acetylchlorür $C^4H^3O^2Cl$	982,5	4	1,116 [51])	880	55°	—	—
Wasser H^2O^2	225	4	1,000	225	100°	1,000	225
Summe A	1207,5	8		1105	155°		—
Essigsäure $C^4H^4O^4$	750,0	4	1,062	706	117°	0,508	381
Chlorwasserstoff HCl	457,5	4	1,27	360	—	—	—
Summe B	1207,5	8		1066	—		—
12. Ammoniak NH^3	212,5	4	0,745 [52])	285	— 35°	—	—
Äthylchlorür C^4H^5Cl	807,5	4	0,921 [53])	877	+ 11°	—	—
Summa A	1020,0	8		1162	— 24°		—
Äthylamin NC^4H^7	562,5	4	0,6964 [54])	808	+18°,7	—	—
Chlorwasserstoff HCl	457,5	4	1,27	360	—	—	—
Summe B	1020,0	8		1168	—		—

13. Amyläther $C^{20}H^{22}O^2$	1975	4	0,7994 [55])	2470	178°	0,521 [56])	1029
Wasser H^2O^2	225	4	1,000	225	100°	1,000	225
Summe A	2200	8		2695	278°		1254
Amylalkohol $C^{10}H^{12}O^2$	1100	4	0,817	1346	132°	0,587	646
Amylalkohol $C^{10}H^{12}O^2$	1100	4	0,817	1346	132°	0,587	646
Summe B	2200	8		2692	264°		1292
14. Benzin $C^{12}H^6$	975	4	0,887 [57])	1099	82°	0,39 [58])	380
Salpetersäure NHO^6	787,5	4	0,521	518	86°	0,445	350
Summe A	1762,5	8		1617	168°		730
Nitrobenzin $C^{12}H^5NO^4$	1537,5	4	1,198 [59])	1283	213°	0,35 [60])	538
Wasser H^2O^2	225	4	1,000	225	100°	1,000	225
Summe B	1762,5	8		1508	313°		763

Von diesen Beispielen der wahren Substitutionen (bei welchen die Volumina der Dämpfe aller Körper bekannt sind) wollen wir zu solchen Substitutionen übergehen, für welche wir die Volumina der Dämpfe nicht kennen, von denen uns jedoch die specifischen Volumina und die specifische Wärmecapacität bekannt sind:

15. Schwefel S^{12}	2400	4	2,067 [61])	1161	400°	0,198 [62])	475
Arsenik As^4	3752	4	5,71 [63])	657	—	0,081 [64])	304
Summe A	6152	8		1818	—		779

A und B.	P.	V.	d.	SV.	T.	k.	SW.
Auripigment As^2S^6	3076	—	3 42 [65])	903	—	0,12 [66])	369
Auripigment As^2S^6	3076	—	3,42	903	—	0,12	369
Summe B	6152	—		1806	—		738
16. Kaliumoxyd K^2O^2	1178	—	2,656 [67])	440	—	—	—
Wasser H^2O^2	225	4	1,000	225	100°	1,000	225
Summe A	1403	—		665	—		—
Kalihydrat KHO^2	701,5	—	2,072 [68])	339	—	0,358 [69])	251
Kalihydrat KHO^2	701,5	—	2,072	339	—	0,358	251
Summe B	1403	—		678	—		501
17. Kalk Ca^2O^2	700	—	3,150 [70])	222	—	—	—
Wasser H^2O^2	225	4	1,000	225	100°	1,000	225
Summe A	925	—		447	—		—
Kalkhydrat $CaHO^2$	462,5	—	2,078 [71])	223	—	0,35 [72])	162
Kalkhydrat $CaHO^2$	462,5	—	2,078	223	—	0,35	162
Summe B	925	—		446	—		324
18. Kalihydrat KHO^2	701,5	—	2,072	339	—	0,358	251
Salpetersäure NHO^6	787,5	4	1,521	518	86°	0,445	350
Summe A	1489	—		857	—		601

Salpetersaures Kali KNO^6 ...	1264	—	2,09 [73])	605	—	0,25 [74])	316
Wasser H^2O^2	225	4	1,000	225	100?	1,000	225
Summe B	1489	—		830	—		541
19. Barythydrat $BaHO^2$	1067,5	—	4,495 [75])	237	—	—	—
Salpetersäure NHO^6	787,5	4	1,521	518	86°	0,445	350
Summe A	1855	—		755	—		—
Salpetersaures Baryt $BaNO^6$.	1630	—	3,17 [76])	514	—	0,14 [77])	228
Wasser H^2O^2	225	4	1,000	225	100°	1,000	225
Summe B	1855	—		739	—		453
20. Kalihydrat $2(KHO^2)$	2(701,5)	—	2,072	2(339)	—	0,358	2(251)
Schwefelsäure $H^2S^2O^8$	1125	—	1,848 [78])	663	—	0,35 [79])	394
Summe A	2628	—		1341	—		896
Schwefelsaures Kali $K^2S^2O^8$ ..	2178	—	2,641 [80])	825	—	0,18 [81])	392
Wasser $2(H^2O^2)$	2(225)	2 (4)	1,000	2(225)	2(100°)	1,000	2(225)
Summe B	2628	—		1275	—		842
21. Chlorkalium KCl	939	—	1,958 [82])	477	—	0,166 [83])	155
Salpetersaures Silber $AgNO^6$.	2125	—	4,345 [84])	489	—	0,1435 [85])	298
Summa A	3059	—		966	—		453
Chlorsilber AgCl	1795	—	5,407 [86])	332	—	0,088 [87])	159
Salpetersaures Kali KNO^6 ...	1264	—	2,09	605	—	0,25	316
Summe B	3059	—		937	—		475

A und A.	P.	V.	d.	SV.	T.	k.	SW.
22. Chlorbarium 2 (BaCl)	2(1300)	—	3,753 [88])	2 (346)	—	0 084 [89])	2(109)
Schwefelsaur. Natron $Na^2S^2O^8$	1778	—	2,649 [90])	671	—	0,25 [91])	445
Summe A	4378	—		1363	—		663
Schwefelsaures Baryt $Ba^2S^2O^8$	2910	—	4,456 [92])	653	—	0,11 [93])	320
Chlornatrium 2 (NaCl)	2 (734)	—	2,168 [94])	2 (339)	—	0,23 [95])	2(169)
Summe B	4378	—		1331	—		658
23. Kohlensaures Natron $Na^2C^2O^6$	1328	—	2,467 [96])	538	—	0,273 [97])	362
Salpetersaures Blei 2 ($PbNO^6$)	2(2069)	—	4,479 [98])	2 (461)	—	—	—
Summe A	5466	—		1460	—		—
Kohlensaures Blei $Pb^2C^2O^6$ ..	3338	—	6,447 [99])	516	—	0,083 [100])	277
Salpetersaur. Natron ($2NaNO^6$)	2(1064)	—	2,242 [101])	2 (474)	—	0,26 [102])	2(276)
Summe B	5466	—		1464	—		829
24. Glycerin $C^6H^8O^6$	1150	—	1,280 [103])	898	275°	—	—
Essigsäure 2 ($C^4H^4O^4$)	2 (750)	2 (4)	1,062	2 (706)	2 (117°)	0,508	2(381)
Summe A	2650	—		2310	509°		—
Diacetin $C^{14}H^{12}O^{10}$	2200	—	1,186 [104])	1855	289°	—	—
Wasser $2H^2O^2$	2 (225)	2 (4)	1,000	2 (225)	2 (100°)	1,000	2(225)
Summe B	2650	—		2305	489°		—

Aus den vorhergehenden Tabellen und den Beobachtungen über die Veränderungen der physikalischen Eigenschaften bei vielen anderen Reaktionen erhalten wir folgende Resultate:

1) Bei allen Substitutionen (durch Copulirung [105]), durch Methalepsie und durch doppelte Zersetzung) ist die Summe der specifischen Volumina der wirkenden Körper (wir bezeichnen diese Summe durch SV. A.) beinahe gleich der Summe der specifischen Volumina der hervorgegangenen (wir bezeichnen diese Summe durch SV. B.). Der Unterschied der beiden Summen ist gewöhnlich kleiner als $^1/_{12}$ jeder einzelnen Summe, d. h.

$$\mp \text{SV. A.} \pm \text{SV. B.} < \frac{\text{SV. A} + \text{SV. B.}}{2 \times 12}.$$

2) Daher kann mittelst solcher Substitutionen, für welche die specifischen Volumina aller Glieder bis auf eines bekannt sind, das unbekannte specifische Volumen (und folglich auch das specifische Gewicht) bestimmt werden, wenn SV. A = SV. B. angenommen wird. Wenn z. B. das specifische Volumen des salpetersauren Äthyls unbekannt wäre, so könnten wir dasselbe mittelst der Reaction:

$$C^4H^5O^2 + HNO^6 = C^4H^5NO^6 + H^2O^2$$

bestimmen, denn wir bekommen für die specifischen Volumina die Gleichung:

$$719 + 518 = x + 225,$$

wonach $x = 1012$. Aus dem gefundenen specifischen Volumen berechnen wir nun das specifische Gewicht [106]):

$$\frac{1137,5}{1012} = 1,12.$$

Die Beobachtungen Millon's ergeben aber für das specifische Gewicht des salpetersauren Äthyls 1,112.

Diese und viele andere Beispiele zeigen, dass auf gleiche Art das specifische Gewicht vieler fester und flüssiger Verbindungen eben so annähernd berechnet werden kann, wie das specifische Gewicht der Dämpfe aus der Formel III. Man kann also auch die unbekannten specifischen Gewichte vieler Verbindungen auf ähnliche Art bestimmen.

Berechnen wir z. B. das specifische Gewicht des Salpetersäureanhydrits aus der Reaktion:

$$N^2O^{10} + H^2O^2 = NHO^6 + NHO^6.$$

Für die specifischen Volumina erhalten wir die Gleichung:

$$x + 225 = 518 + 518,$$

wonach $x = 811$ und das specifische Gewicht des Salpetersäureanhydrits

$$d = \frac{P}{V} = \frac{1350}{811} = 1{,}66.$$

Berechnen wir ferner aus der Reaktion:

$$C^{28}H^{10}O^6 + H^2O^2 = C^{14}H^6O^4 + C^{14}H^6O^4$$

das specifische Volumen (x) des Benzoësäureanhydrits:

$$x + 225 = 1270 + 1270,$$

wonach: $x = 2315$ nnd das specifische Gewicht des Benzoësäureanhydrits $= \frac{2825}{2315} = 1{,}22$. Bei zwei von mir gemachten Beobachtungen fand ich für das flüssige, noch nicht erstarrte, Benzoësäureanhydrit das specifische Gewicht (bei 27°) 1,227 und (bei 25°,8) 1,206.

3) Das specifische Gewicht der festen und flüssigen Verbindungen, so wie auch das specifische Gewicht der Dämpfe, kann also zur Prüfung der Richtigkeit der Analyse und der rationellen Formel dienen.

4) Die Berechnung der unbekannten specifischen Volumina (und folglich auch des specifischen Gewichtes) ist nicht mittelst aller Reaktionen möglich, sondern nur mittelst der Substitutionen, da bei der Mehrzahl der Zusammensetzungen und Zersetzungen die Summe der specifischen Volumina (so wie der Volumina der Dämpfe) der wirkenden Körper bedeutend geringer oder grösser ist, als die Summe der specifischen Volumina der hervorgegangenen Körper.

Beispiele für die Verminderung der specifischen Volumina bei Zusammensetzungen:

$S^2O^4 + Cl^2 = S^2O^4Cl^2$. SV. A = 552 [107]) + 655 = 1207.
SV. B = 1018 [108]).
$C^8H^8 + H^2O^2 = C^8H^{10}O^2$. SV. A = 1134 [109]) + 225 = 1359.
SV. B = 1156 [110]).
$C^6H^5Br + Br^2 = C^6H^5Br^3$. SV. A = 1005 [111]) + 621 [112]) = 1626.
SV. B = 1460 [113]).
$Hg^2 + Cl^2 = Hg^2Cl^2$. SV. A = 184 + 655 = 839.
SV. B = 637.
$2Hg^2 + Cl^2 = 2Hg^2Cl$. SV. A = 2 (184) + 655 = 1023.
SV. B = 2 (418) = 836.

Beispiele für die Vergrösserung der specifischen Volumina bei Zersetzungen:

$2C^4H^4O^4 = C^8H^6O^2 + H^2O^2 + C^2O^4$. SV. A = 2 (706) = 1412.
SV. B = 911 [114]) + 225 + 625 [115]) = 1761.
$C^{14}H^6O^4 = C^{12}H^6 + C^2O^4$. SV. A = 1270.
SV. B = 1099 + 625 = 1724.
$C^4H^2Cl^3 = C^4H^2Cl^2 + HCl$. SV. A. = 1176 [116]).
SV. B = 970 [117]) + 360 = 1330.

5) Bei Substitutionen ist folglich SV. A. beinahe gleich SV. B.; nur bei Zusammensetzun-

gen ist SV. A. bedeutend grösser als SV. B. und nur bei Zersetzungen ist SV. A. bedeutend kleiner als SV. B.[118]).

Dies liefert uns in vielen Fällen die Möglichkeit mit Gewissheit die Art der wirkenden Reaktion zu bestimmen. So kann man aus der Unveränderlichkeit der Volumina der Dämpfe bei der Reaktion des Chlors auf Wasserstoff schliessen, dass in diesem Falle eine Substitution stattfindet. Es lässt sich ferner leicht beweisen, dass bei der Bildung des Chlorkaliums aus Kalium und Chlor eine Zusammensetzung stattfindet, und keine Substitution, wie bei der Bildung des Chlorwasserstoffes aus Wasserstoff und Chlor; denn die Summe der spec. Volmina der wirkenden

$$K\,(SV = \frac{489}{0{,}84} = 561) \text{ und } Cl\,(SV = \frac{445}{1{,}36} = 327)$$

ist gleich 888, also bedeutend grösser als das spec. Volumen des hervorgegangenen KCl = 477. Ebenso finden bei der Bildung von $K^2O^2 + C^2O^4$; $Sb + S^3$; $H^2O^2 + S^2O^6$ u. s. w. Zusammensetzungen statt; weil die spec. Volumina bedeutend vermindert worden sind. Die Art der Reaktion lässt sich leicht aus dem Volumen der Dämpfe bestimmen; für Verbindungen aber, von welchen wir das Volumen der Dämpfe nicht kennen, sind die specifischen Volumina (im festen und flüssigen Zustande) das beste Mittel zur Bestimmung der Art der Reaktion.

6) Die Unveränderlichkeit der spec. Volumina bei Substitutionen ist unabhängig von den Eigenschaften der wirkenden Elemente und von dem Grade ihrer Verwandtschaft, was besonders deutlich aus der Ver-

schiedenheit folgender Reaktionen (Substitutionen, s. die Tabelle) hervortritt.

$$C^4H^6O^2 + C^4H^4O^4 = C^8H^8O^4 + H^2O^2$$
$$Si^2Cl^4 + 4C^4H^6O^2 = (C^4H^5)^4Si^2O^8 + 4HCl.$$
$$K^2O^2 + H^2O^2 = KHO^2 + KHO^2$$
$$NH^3 + C^4H^5Cl = NC^4H^7 + HCl.$$
$$KCl + AgNO^6 = AgCl + KNO^6;$$

denn bei allen diesen Reaktionen ist SV. A annähernd gleich SV. B.

7) Die unbedeutende Verschiedenheit zwischen SV. A und SV. B, die bei Substitutionen gefunden wird, ist bald positiv, bald negativ. Die Reaktion geschieht selbst unter gewöhnlichem Drucke, bei gewöhnlicher Temperatur und mit besonderer Leichtigkeit, wenn bei Substitutionen der Unterschied zwischen SV. A und SV. B > 0, d. h. positiv ist, z. B. N° 4, 10, 11, 14, 18, 19, 20, 21 und 22. Nur schwierig geht aber die Reaktion unter diesen Bedingungen vor sich, wenn der Unterschied zwischen SV. A und SV. B < 0, d. h. negativ ist; z. B. N° 1, 5, 6, 7, 9 und beinahe in allen Fällen der Bildung von Äther aus Alkohol und Säure.

8) Bei Substitutionen, welche aus ganzen Radicalen (und nicht aus ihren Theilen, wie es bei Methalepsie stattfindet, d. h. bei Copulirung) entstehen, ist die Summe der Siedepunkte der wirkenden beinahe gleich der Summe der Siedepunkte der hervorgegangenen Körper. Der Unterschied übersteigt gewöhnlich nicht 20°, z. B.: N° 1, 2, 5, 6, 7, 9, 13 und 24. Daher entstehen bei Substitutionen aus Gasen wieder Gase.

9) Bei den methaleptischen Substitutionen ist die Summe der Siedepunkte der wirkenden Körper bedeutend geringer, als die der hervorgegangenen, was besonders deutlich bei der Bildung des Nitrobenzins (N° 14) hervortritt. Diese Erhöhung des Siedepunktes bei methaleptischen Substitutionen entspricht der bedeutenderen Verminderung der specifischen Volumina in demselben Falle im Vergleich mit den geringeren Veränderungen bei Substitutionen von ganzen Radicalen.

10) Bei Zusammensetzungen (d. h. wenn die Volumina vermindert werden) ist die Summe der Siedepunkte der wirkenden Körper gewöhnlich bedeutend geringer, als die der hervorgegangenen. Daher können durch Zusammensetzungen zweier Gase Flüssigkeiten, selbst feste Körper entstehen, z. B. bei Verbindung: C^4H^4 und Cl^2, O und H, HCl und NH_3 u. s. w. Aus demselben Grunde sind Verbindungen vieler flüchtigen Metalle (z. B. Hg, K, Zn und andere) mit Sauerstoff nicht flüchtig.

11) Bei Zersetzungen ist die Summe der Siedepunkte der wirkenden Körper grösser, als die Summe der Siedepunkte der hervorgehenden. Daher bilden zusammengesetzte feste und flüssige organische Verbindungen durch Oxydirung oder Erhitzen oft Gase und leicht flüchtige Körper; daher ist der Siedepunkt der Benzoësäure höher, als die Summe der Siedepunkte des Benzins und der Kohlensäure u. s. w.

12) Bei Substitutionen ist die Summe der specifischen Wärmecapacitäten der wirkenden Verbindungen beinahe gleich de Summe der specifischen Wärmecapacitäten der hervorgegangenen, wie es die Beispiele

N° 1, 3, 13, 14, 15, 20, 21 und 22 bestätigen, und wie es auch schon früher Berthelot[119]) für Copulationserscheinungen gezeigt hat.

13) Mittelst des specifischen Gewichts (also auch des Volumens) der Dämpfe, des specifischen Gewichts (also auch des specifischen Volumens) der festen und flüssigen Verbindungen, des Siedepunktes und der specifischen Wärmecapacität kann man bestimmen, ob eine gegebene Reaktion Substitution, Zusammensetzung oder Zersetzung war. Dadurch lässt sich oft die rationelle Formel (d. h. das Gewicht des chemischen Molecules) auch ohne Kenntniss des specifischen Gewichtes der Dämpfe bestimmen. So ersieht man aus der gegebenen Tabelle, dass in der Reaktion (N° 15)

$$As^4 + S^{12} = As^2S^6 + As^2S^6$$

SV. A beinahe SV. B und SW. A beinahe SW. B gleich ist, folglich ist diese Reaktion eine Substitution. Da nun hier zwei Molecule (As^4 und S^{12}) wirken, so müssen auch, wie bei allen Substitutionen, zwei Molecule hervorgehen, und also As^4S^{12} zwei Moleculen entsprechen, d. h. das Molecul, oder die rationelle Formel des Auripigments muss As^2S^6 sein.

14) Hiernach glaube ich folgenden praktischen Schluss ziehen zu können:

Wenn bei chemischen Reaktionen die Summe der Volumina der Dämpfe wirkender Körper gleich ist der Summe der hervorgegangenen, so bleiben auch die entsprechenden Summen der specifischen Volumina, der Siedepunkte und der specifischen Wärmecapacitäten der wirkenden und hervorgegangenen Körper einander gleich, d. h. wenn

$$V.A = V.B;$$

so ist:

$$SV.A = SV.B;$$
$$T.A = T.B \text{ und}$$
$$SW.A = SW.B.$$

—

Anmerkungen.

1) Eine volle Gleichheit findet in diesen Fällen nicht statt, sondern nur eine Annäherung. Das Volumen eines Äquivalentes (12,5) Wasserstoff ist nicht zwei Mal so gross, als das Volumen eines Äquivalentes (100) Sauerstoff, sondern nur 1,997 Mal, wie es aus Regnault's sehr genauen Versuchen hervorgeht. Das specifische Gewicht des Wasserstoffes ist nach seinen zwei Mal (1845 und 1848) angestellten Versuchen gleich 0,06926. Weniger genaue Versuche von Dumas und Boussnigault und von Thomson ergaben der oben genannten sehr nahe Grössen. Wenn das Volumen des Wasserstoffes genau zwei Mal so gross wäre als das Volumen des Sauerstoffes, d. h.

$$\frac{12,5}{x} : \frac{100}{1,10564} = 2 : 1,$$

so müsste das specifische Gewicht x des Wasserstoffes 0,06910 sein, was unmöglich der Fall sein kann, da der Fehler in den Versuchen Regnault's bedeutend geringer als 0,0001 sein muss.

2) Eine solche Bestimmung des theoretischen spec. Gewichtes der Dämpfe ist rationeller, als die bis jetzt gebrauchten, da es unnöthig ist das spec. Gewicht des Dampfes aller einfachen Körper als bekannt anzunehmen. Diese Formel habe ich zuerst in der Brochüre «Положенія (Thesen) избранныя для защищенія на степень Магистра Химіи, Д. Менделѣевымъ.» С. Петербургъ (1856. 9. September) angewandt. Später schlug Kopp (Comptes rendus 1857, T. XLIV. p. 1347) ein ähnliches Verfahren vor.

3) Das specifische Gewicht des Schwefeldampfes ist aus vier Bestimmungen Duma's (1832) gleich: 6,495; 6,512; 6,581; 6,617; nach Mitscherlich (1833) 6,90; im Mittel: 6,62.

4) Das spec. Gew. des Phosphordampfes 4,420; 4,355 nach Dumas; 4,85 nach Mitscherlich; im Mittel: 4,45.

5) Das spec. Gew. d. Arsenikdünste: 10.71; 10,60 nach Mitscherlich.

6) Das spec. Gew. des Chlorsiliciumdampfes: 5,939. Dumas.

7) Das spec. Gew. des Chlorschwefelsaurendampfes: 4,665. Regnault.

8) Das spec. Gew. des Kakodyldampfes 7,101. Bunsen.

9) Zur Bestimmung richtigen Volumens der Dämpfe im Verhältniss zum Volumen des Äquivalentes des Sauerstoffes kann die Gleichung I dienen. Das Volumen der Dämpfe $V = \frac{P}{D}$ 361,78. Für die Essigsäure $V = \frac{750}{2,083}$ 361,78 = 3,981, beinahe 4.

10) Gerhardt erkennt drei Arten chemischer Reaktionen: Oxydation, Desoxydation nnd Substitution und ist selbst geneigt nur eine Substitution anzunehmen (Gerhardt. Traité de Chim. organ. IV — 570, 860).

11) Durch SV bezeichnen wir das specifische Volumen. Die Geschichte und die Kritik beinahe aller bekannten, das specifische Volumen betreffenden Untersuchungen haben wir im Aufsatze: «Удѣльные объемы. С. Петербургъ. 1856» gegeben.

12) Das specifische Gewicht des Alkohols: 0,8151 (0°) Pierre; 0,809 (5°) Delffs; 0,7996 (15°) Kopp; 0,7982 (14°) Kopp; 0,7924 (18°) Gay-Lussac; 0,7925 (18°) Dumas; 0,791 (20°) Meissner; 0,8062 (0°) Mouneke; 0,790 (20°) Connel; 0,792 Plückner; 0,8072 (20°); 0,8113 (15°); 0,8150 (10°) Regnault. Im Mittel: 0,800.

13) Die Wärmecapacität des Alkohols 0,6148 Regnault; 0,6220 Despretz; 0,6320 Delarive et Marcet; 0,6449 Favre et Silbermann; 0,617 Andrews. Im Mittel: 0,626.

14) Das specifische Gewicht der Essigsäure: 1,0535 (20°); 1,0591 (15°); 1,0647 (10°) Regnault; 1,0622 (0°) Frankenheim; 1,0620 (17°) Kopp; 1,0635 (10°) Delffs; 1,063 (16°) Mollerat; 1,0635 (15°) Mohr; 1,065 (13°) Persotz; 1,0622 (16°) Sebille-Auger. Im Mittel 1,062.

15) Die Wärmecapacisät der Essigsäure: 0,50822 Favre et Silbermann.

16) Das spec. Gew. des essigsauren Aethyls: 0,9065 (0°) Pierre; 0,8927 Kopp; 0,9051 Frankenheim; 0,906 Masson; 0,8992 Delffs; 0,89 Liebig. Im Mittel 0,900.

17) Die Wärmecapacität des Essigsäuren-Aethyls: 0,48344 Favre et Silbermann; 0,474 Andrews. Im Mittel: 0,479.

18) Das spec. Gew. des Essigsäurenanhydrits: 1,0799 (15°) Kopp; 1,073 (20°) Gerhardt. Im Mittel 1,076.

19) Das spec. Gew. des Quecksilberchlorürs: 7,140 Boullay; 7,176 Graham-Otto's Lehrbuch; 6,992 Karsten; 6,707 Herapath; 7,178 Payfairand Joule. Im Mittel 7,039.

20) Die Wärmecapacität des Quecksilberchlorürs: 0,0520 Regnault.

21) Das spec. Gew. d. Quecksilbers: 13,59593 (0°) Regnault; 13,595 (0°) Kopp.

22) Die Wärmecapacität des Quecksilbers: 0,0318 Delarive et Marcet; 0,0300 Kirwan; 0,0330 Potter; 0,0333 Regnault. Im Mittel: 0,0337.

23) Das spec. Gew. des Quecksilberchlorids 5,420 Boullay; 5,14 L. Gmelin; 5,403 Karsten. Im Mittel 5,321.

24) Die Wärmecapacität des Quecksilberchlorids: 0,0689 Regnault.

25) Das spec. Gew. des Chlorsiliciums: 1,4884 (20°); 1,4983 (15°); 1,5083 (10°) Regnault; 1,5237 (0°) Pierre. Im Mittel 1,505.

26) Die Wärmecapacität des Chlorsiliciums: 0,190 Regnault.

27) Das spec. Gew. des kieselsaur. Aethyls: 0,933 (20°) Ebelmen.

28) Das spec. Gew. des Chlorwasserstoffs (flüss.): 1,27 Faraday.

29) Das spec. Gew. der Salpetersäure: 1,522 Ure; 1,521 Graham; 1,52 Pelouse. Im Mittel 1,521.

30) Die Wärmecapacität der Salpetersäure: 0,4450 Hess.

31) Das spec. Gew. des salpetersauren Aethyls 1,112 Millon; 1,1123 Kopp. Im Mittel: 1,112.

32) Das spec. Gew. des Amylalkohols: 0,8271 (0°) Pierre; 0,8139 (16°) Kopp; 0,8113 (19°) Kopp; 0,8155 (15°) Reikher; 0,8184 (15°) Cahours; 0,818 (14°) Delffs; 0,8137 (15°) Kopp. Im Mittel: 0,817.

33) Die Wärmecapacität des Amylalkohols: 0,58728 Favre et Silbermann.

34) Das spec. Gew. der Ameisensäure: 1,2353 (12°) Liebig; 1,2067 (13°) Kopp. Im Mittel 1,221.

35) Die Wärmecapacität der Ameisensäure 0,60401 Favre et Silbermann.

36) Das spec. Gew. des ameisensaur. Amyls 0,884 (15°) Delffs; 0,8743 (21°) Kopp. Im Mittel 0,879.

37) Das spec. Gew. des Methylalkohols: 0,8207 (0°) Pierre; 0,8031 (17°) Kopp; 0,7938 Kopp; 0,7997 (16°) Kopp; 0,8052 (9°) Delffs; 0,798 (20°) Dumas et Peligot; 0,807 (9°) Deville. Im Mittel 0,804.

38) Die Wärmecapacität des Methylalkohols: 0,593 Regnault: 0,671 Favre et Silbermann; 0,613 Andrews. Im Mittel 0,626.

39) Das spec. Gew. der Buttersäure: 0,9675 (25°) Chevreul; 0,9739 (15°) Kopp; 0,9817 (0°) Pierre; 0,973 (7°) Delffs; 0,963 (15°) Pelouse. Im Mittel 0,972.

40) Die Wärmecapacität der Buttersäure 0,4142 Favre et Silbermann.

41) Das spec. Gew. des butters. Aethyls: 0,9045 (15°) Kopp; 0,8793 (30°) Kopp. Im Mittel 0,892.

42) Die Wärmecapacität des butters. Methyls: 0,4917 Favre et Silbermann.

43) Das spec. Gew. der Phensäure: 1,065 (18°) Laurent; 1,0597 (33°) Kopp. Im Mittel 1,062.

44) Das spec. Gew. des Anisol: 0.991 (15°) Cahours.

45) Das spec. Gew. der Benzoësäure: (1,0838 bei 121°,4 Kopp); 1,201 (bei 21° im festen Zustande) Mendelejew.

46) Das spec. Gew. des benzoës. Amyls 0,9925 (14°) Kopp.

47) Das spec. Gew. des Halbchlorschwefels; 1,687 Dumas; 1,686

Marchand; 1,6802 Kopp; 1,6793 (20°); 1,6882 (15°); 1,6970 (10°) Regnault. Im Mittel 1,686.

48) Die Wärmecapacität des Halbchlorschwefels: 0,203 Regnault.

49) Das spec. Gew. des flüss. Chlors 1,38 — 1,33 Faraday. Im Mittel 1,36.

50) Das spec. Gew. des Chlorschwefels: 1,620 Dumas.

51) Das spec. Gew. des Acetylchlorürs: 1,125 Gerhardt; 1,1072 Kopp. Im Mittel 1,116.

52) Das spec. Gew. des Ammoniaks (flüss.): 0,760 — 0,731. Faraday. Im Mittel 0,745.

53) Das spec. Gew. des Aethylchlorürs: 0,9214 (0°) Pierre.

54) Das spec. Gew. des Äthylamin: 0,6964 (8°) Wurtz.

55) Das spec. Gew. des Amyläthers: 0,7994 Wurtz.

56) Die Wärmecapacität des Amyläthers: 0,52117 Favre et Silbermann.

57) Das spec. Gew. des Benzins: 0,8836 (15°) Kopp. 0,8888 (20°); 0,8887 (15°); 0,8931 (10°) Regnault. Im Mittel 0,887.

58) Die Wärmecapacität des Benzins: 0,39 Regnault.

59) Das spec. Gew. des Nitrobenzins: 1,209 Mitscherlich; 1,1866 Kopp. Im Mittel 1,198.

60) Die Wärmecapacität des Nitrobenzins: 0,35 Regnault.

61) Das spec. Gew. des Schwefels (rombisch): 2,072 Mohs; 2,069 Kopp; 2,0705; 2,0635; 2,068 Devill; 2,066, 2,045 Marchand und Scheerer. Im Mittel 2,067.

62) Die Wärmecapacität des Schwefels: 0,188 Dulong et Petit; 0,190 Dalton; 0,202 Regnault; 0,2090 Neumann. Im Mittel 0,198.

63) Das spec. Gew. des Arseniks: 5,700 — 5,959 Guibourt; 5,628 Karsten; 5,672 Herapath; 5,673 Brisson; 5,763 Stromeyer; 5,884 Turner; 5,766 Playfair and Joule. Im Mittel 5,71

64) Die Wärmecapacität des Arseniks: 0,0804 Hermann; 0,0810 Avogardo; 0,0814 Regnault. Im Mittel 0,081.

65) Das spec. Gew. des Auripigments: 3,495 Karsten; 3,313 Mousschenbröck; 3,460 Mohs. Im Mittel 3,42.

66) Die Wärmecapacität d. Auripigments: 0,1132 Neumann; 0,1244 Hermann. Im Mittel 0,12.

67) Das spec. Gew. des Kaliumoxydes: 2,656 Karsten.

68) Das spec. Gew. des Kalihydrats: 2,10 Dalton; 2,044 Filhol. Im Mittel 2,072.

69) Die Wärmecapacität des Kalihydrats: 0,3580 Avogardo.

70) Das spec. Gew. d. Kalks; 3,179 Boullay; 3,161 Karsten; 3,180 Filhol; 3,08 Dumas. Im Mittel 3,150.

71) Das spec. Gew. des Kalkhydrats: 2,078 Filhol.

72) Die Wärmecapacität d. Kalkhydrats: 0,3 Avogardo, 0,4 Dalton. Im Mittel 0,35.

73) Das spec. Gew. des salpeters. Kali: 2,101 Karsten, 2,058 Kopp; 2,070—2,100 Playfair and Joule; 2,109 Grassi. Im Mittel 2,09.

74) Die Wärmecapacität des salpeters. Kali: 0,2690 Avogardo; 0,2387 Regnault. Im Mittel 0,25.

75) Das spec. Gew. des Barythydrats: 4,495 Filhol.

76) Das spec. Gew. d. salpeters. Baryts: 2,915 Hassenfrotz; 3,185 Karsten; 3200 Filhol; 3,222 — 3,246 Kremers; 3,284 — 3,161 Playfair and Joule. Im Mittel 3,17.

77) Die Wärmecapacität des salpeters. Baryts: 0,1334 Hermann; 0,1523 Regnault. Im Mittel 0,14.

78) Das spec. Gew. der Schwefelsäure: 1,840 Deleszennes; 1,849 Ure; 1,854 Marignac; 1,857 Bineau; 1,842 Bineau; 1,848 Graham; 1,845 Gmelin. Im Mittel 1,848.

79) Die Wärmecapacität der Schwefelsäure: 0,349 Delarive et Marcet; 0,3500 Dalton. Im Mittel 0,35.

80) Das spec. Gew. d. schwefels. Kali 2,623 Karsten; 2,636 Wattson; 2,662 Kopp: 2,625 Filhol; 2,640 Playfair and Joule; 2,644 — 2,657 Penny. Im Mittel 2,641.

81) Die Wärmecapacität des schwefels. Kali: 0,169 Avogardo; 0,1901 Regnault. Im Mittel 0,18.

82) Das spec. Gew. des Chlorkaliums: 1,945 Kopp; 1,994 Filhol; 1,915 Karsten; 1,976 Playfair and Joule. Im Mittel 1,958.

83) Die Wärmecapacität des Chlorkaliums: 0,1403 Hermann; 0,184 Avogardo; 0,1729 Regnault. Im Mittel 0,166.

84) Das spec. Gew. des salpeters. Silbers: 4,355 Karten; 4,336 Playfair and Joule. Im Mittel 4,345.

85) Die Wärmecapacität des salpeters. Silbers: 0,1435 Regnault.

86) Das spec. Gew. des Chlorsilbers: 5,548 Boullay; 5,501 Karsten; 5,189 Herapath; 5,45 Graham. Im Mittel 5,407.

87) Die Wärmecapacität des Chlorsilbers 0,0844 Hermann; 0,0911 Regnault. Im Mittel 0,088.

88) Das spec. Gew. des Chlorbariums: 3,750 Filhol; 3,704 Karsten; 3,860 Boullay; 3,70 Kremers. Im Mittel 3,753.

89) Die Wärmecapacität d. Chlorbariums: 0,078 Hermann; 0,0896 Regnault. Im Mittel 0.084.

90) Das spec. Gew. des schwefels. Natrons: 2,631 Karsten; 2,642 Mitscherlich; 2,629 Filhol; 2,658—2,684 Kremers. Im Mittel 2,649.

91) Die Wärmecapacität des schwefels. Natrons: 0,234 Regnault; 0,2630 Avogardo. Im Mittel 0,25.

92) Das spec. Gew. des schwefels. Baryts (natürl.): 4,446 Mohs; 4,442 Breithaupt; 4,48 G. Rose. Im Mittel 4,456.

93) Die Wärmecapacität des schwefels. Baryts: 0,1088 Neumann; 0,1128 Regnault. Im Mittel 0,11.

94) Das spec. Gew. des Chlornatriums: 2,15 Kopp; 2,240 Filhol; 2,011 Playf. and Joule; 2,140—2,207 Grassi; 2,26 Mohs; 2,078 Karsten; 2,195 — 2,264 Deville; 2,1316 Wertheim. Im Mittel 2,168.

95) Die Wärmecapacität des Chlornatriums: 0,221 Avogardo; 0,23 Dalton; 0,241 Regnault. Im Mittel 0,23.

96) Das spec. Gew. des kohlens. Natrons: 2,4659 Karsten; 2,509 Filhol; 2,427 Playf. and Joule. Im Mittel 2,467.

97) Die Wärmecapacität des kohlens. Natrons: 0,2727 Regnault.

98) Das spec. Gew. des salpeters. Bleies: 4,316 — 4,476 Playfair and Joule; 4,400 Karsten; 4,709 Breithaupt; 4,34 Kopp; 4,581 Filhol. Im Mittel 4,479.

99) Das spec. Gew. des kohlens. Bleies: 6,465 Breithaupt; 6,428 Karsten. Im Mittel 6,447.

100) Die Wärmecapacität des kohlens. Bleies: 0,086 Regnault; 0,0814 Neumann; 0 0818 Hermann. Im Mittel 0,083.

101) Das spec. Gew. des salpeters. Natrons: 2,19 Marx; 2,20 Kopp; 2,260 Filhol; 2,26 Karsten; 2,182—2,261 Playfair and Joule. Im Mittel 2,242.

102) Die Wärmecapacität des salpeters. Natrons: 0,24 Avogardo; 0,2782 Regnault. Im Mittel 0,26.

103) Das spec. Gew. des Glycerins: 1,280 Pelouze.

104) Das spec. Gew. des Diacetins: 1,184 (16°) — 1,188 (13°) Berthelot.

105) Die Untersuchungen Beketoff's («О нѣкоторыхъ случаяхъ химическихъ сочетаній и общіе замѣчанія объ этихъ явленіяхъ.» C. Петербургъ 1853, d. h. Über einige Fälle chemischer Copulirungen und allgemeine Bemerkungen über diese Erscheinungen) und Berthelot's (Annales de Chimie et de Physique 1856 3 Sér. T. XLVIII p. 322) führten schon früher zu demselben Schlusse über die Unveränderlichkeit der spec. Volumina bei Substitutionen durch Copulirung, was wir jetzt auf alle Erscheinungen der Substitution ausdehnen.

106) Da das spec. Volumen $SV = \frac{P}{d}$; so ist $d = \frac{P}{SV}$.

107) Das spec. Gew. der schwefligen Säure: 1,45 Bussy; 1,42 Faraday; 1,4911 Pierre. Im Mittel 1,45. Spec. Volumen $= \frac{800}{1,45} = 552$.

108) Das spec. Gew. der Chlorschwefelsäure $S^2O^4Cl^2$: 1,659 Regnault. $SV = \frac{1,668}{1,659} = 1018$.

109) Das specifische Gewicht des Tetrylens $C^8H^8 = 0,617$ Wurtz. $SV = \frac{700}{0,617} = 1134$.

110) Das spec. Gew. des Tetrylalcohols: $C^8H^{10}O^2 = 0,8032$. Spec. Volumen $= \frac{925}{0,803} = 1156$.

111) Das spec. Gew. des Bromopropylens = 1,472 Cahours. Spec. Volumen $= \frac{1479}{1,472} = 1005$.

112) Das spec. Gew. des Broms = 2,985 Löwig (15°); 2,966 Balard (15°); 3,187 (0°) Pierre. Im Mittel 3,113. Specifisches Volumen $= \frac{1932}{3,113} = 621$.

113) Das spec. Gew. des Bromopropylenbromürs: 2,836 Cahours. Spec. Volumen $= \frac{3411}{2,836} = 1460$.

114) Das spec. Gew. des Acetons = 0,7921 Liebig; 0,7995 Kopp. Das spec. Volumen $= \frac{725}{0,796} = 911$.

115) Das spec. Gew. der flüssigen Kohlensäure ist bei 0° = 0,830 Thilorier, 0,93 Mitchel. Im Mittel 0,88, daher ist das spec. Volumen bei 0° $= \frac{550}{0,88} = 625$. Bei gewöhnlicher Temperatur muss es bedeutend grösser sein; denn bei 30° ist das spec. Gew. = 0,7385 Mitscherlich.

116) Das spec. Gew. der $C^4H^3Cl^3$ = 1,422 nach Regnault; spec. Volumen $= \frac{1670}{1,422} = 1176$.

117) Das spec. Gew. der $C^4H^2Cl^2$ = 1,250 nach Regnault; spec. Volumen $= \frac{1213}{1,25} = 970$.

118) Aus diesem Gesetze ersieht man, dass die Gleichheit $SV.A = SV.B$ in einigen Fällen bei Zusammensetzungen und Zersetzungen annähernd möglich ist. Übrigens sind diese Fälle sehr selten.

119) Loc. cit.

(Aus dem Bulletin phys.-mathém. T. XVII. N° 4. 5.)

$\frac{9}{21}$ April 1858.

Über einen Kohlenwasserstoff aus Holztheer und seine Verbindung mit Pikrinsäure; von J. FRITZSCHE.

Aus einer dem Handlungshause W. Brandt und Söhne in Archangel gehörigen, in der Nähe jener Stadt gelegenen Fabrik zur Gewinnung verschiedener Produkte aus Holztheer erhielt ich durch die Güte des Mitbesitzers Hrn. C. Brandt allhier eine Probe einer bei der Destillation des Theers auftretenden festen Substanz, welche man anfangs, da sie sich unter denselben Bedingungen und in derselben Gestalt ausschied, wie das Paraffin bei der Buchenholzdestillation, für Paraffin gehalten hatte, welche aber von dem Chemiker der Fabrik, Hrn. Carl Knauss, bald als ein von diesem wesentlich verschiedener Kohlenwasserstoff erkannt worden war. Da ich sogleich fand, dass dieser Körper die Eigenschaft besitzt mit Pikrinsäure eine Verbindung einzugehen, so habe ich, als Entdecker der interessanten Verbindungen der Kohlenwasserstoffe mit Pikrinsäure, das Verdienst des Hrn. Knauss, als Entdecker des in Rede stehenden Kohlenwasserstoffs, in keiner Weise zu schmälern geglaubt, indem ich die mir zu Gebote stehende Menge

der Substanz zur Ausmittelung seiner Zusammensetzung und zur Feststellung seiner Formel benutzte, um so mehr, da mir mitgetheilt wurde, dass Hr. Knauss nicht mit den gehörigen Apparaten versehen sei, um diese Untersuchung selbst auszuführen. Indem ich nun in Folgendem die Resultate meiner Untersuchung mittheile, hege ich die Hoffnung, dass Hr. Knauss bald ausführliches sowohl über die Gewinnung des in Rede stehenden Kohlenwasserstoffes mittheilen wird, als auch über die Theergewinnung im nördlichen Russlande, welche eine nähere Beschreibung zu verdienen scheint.

Hrn. C. Brandt's mündlichen Mittheilungen zufolge wird der Kohlenwasserstoff vorzugsweise aus einem Theere gewonnen, welchen man mit dem Namen 3crapp-Theer bezeichnet. Es kommen nämlich dort im Handel 5 verschiedene Sorten Theer vor, welche man durch die Bezeichnungen 1crapp, 2crapp u. s. w. unterscheidet, und von denen 1crapp sehr flüssig, 5crapp aber pechartig und kaum noch flüssig ist. Der 3crapp-Theer ist dickflüssig, von körniger Beschaffenheit, und liefert 8 bis 10 p. C. des festen Kohlenwasserstoffs. Das Wort crapp ist holländischen Ursprungs, indem krap im Holländischen einen Strich oder eine Schramme bedeutet, mit welchen letzteren die Theerfässer zur Unterscheidung der Sorten gezeichnet werden.

Ob der hier zu beschreibende Kohlenwasserstoff in der That ein ganz neuer Körper ist, wie es wohl den Anschein hat, darüber werde ich mich erst dann mit Gewissheit aussprechen können, wenn meine Arbeit über die noch ein sorgfältiges Studium erfordernden

festen Produkte der trocknen Destillation beendet sein wird; bis dahin kann er immerhin, denke ich, eben so ohne besonderen Namen bleiben, wie der bereits von mir in seiner Verbindung mit Pikrinsäure beschriebene Kohlenwasserstoff $C^{28}H^{10}$.

Der in Rede stehende Kohlenwasserstoff ist in reinem Zustande eine vollkommen farblose Substanz, welche aus verschiedenen Lösungsmitteln in dünnen Blättern bis zu einigen Linien Breite und Länge kristallisirt erhalten werden kann. Er ist unlöslich in Wasser, und schwerlöslich in kaltem Alcohol; in heissem Alcohol aber ist er viel leichter löslich, und kann durch Umkristallisiren aus diesem Lösungsmittel leicht gereinigt werden. Obgleich aber die kochend gesättigte alcoholische Lösung beim Erkalten sehr bald durch Ausscheidung von Blättern fast vollständig erstarrt, so ist doch die Menge des Aufgelösten nicht sehr beträchtlich, denn zum Auflösen von 1 Th. Kohlenwasserstoff wurde ein anhaltendes Kochen mit 40 Theilen 75procentigen Alcohols unter Zurückgiessung des Überdestillirten zur vollkommenen Auflösung erfordert; diese in einem halb damit angefüllten Kolben befindliche Lösung fing nach dem Entfernen vom Feuer sehr bald an Kristalle abzusetzen, und bot durch das plötzliche Erscheinen einzelner kleiner, mit den herrlichsten Regenbogenfarben schillernder, 4seitiger, rhombischer Tafeln auf ihrer Oberfläche ein sehr schönes Schauspiel dar. Schon bei + 65° C. war die ganze Flüssigkeit mit blättrigen, ein zusammenhängendes Ganze bildenden Kristallen erfüllt, und der grösste Theil des gelöst gewesenen bereits ausgeschieden; als nach dem Erkalten bis + 10° C. filtrirt wur-

de, betrug das wiedererhaltene kristallinische Produkt 95 p. C. der angewendeten Menge und es waren also nur 5 p. C. in Auflösung geblieben, wonach 1 Theil Kohlenwasserstoff 800 Theile kalten 75procentigen Alcohols zur Auflösung erfordert.

Die sehr glänzenden, aus concentrirter alcoholischer Lösung erhaltenen Blätter sind ungemein dünn, und legen sich beim Abfiltriren der Mutterlauge vielfach übereinander, wodurch sich zusammenhängende flache, blattartige Massen bilden. Auch die dem unbewaffneten Auge als einzelne Individuen erscheinenden Blätter aber sind, wie man durch das Mikroscop erkennt, noch aus einer Menge unregelmässig übereinander gelagerter kleinerer Individuen zusammengesetzt und zeigen eine Menge von schwarzen Linien, welche wahrscheinlich den Spaltungsrichtungen entsprechende Sprünge sind; dadurch nun erscheinen die Kristalle, in Masse betrachtet, etwas milchweiss, dünne Blättchen aber haben auf weissem Papier liegend in reflectirtem Lichte betrachtet eine mehr oder weniger dunkle graue Farbe und sind auch nur unvollkommen durchsichtig: eine Erscheinung, welche übrigens nicht diesem Kohlenwasserstoffe allein angehört, und welche ich schon bei einem anderen derartigen Körper beobachtet hatte. Bei Kristallen, welche aus langsam freiwillig verdunsteter ätherischer Lösung ebenfalls in Blattform angeschossen, aber vollkommen durchsichtig waren, und auch unter dem Mikroscope als einzelne Individuen erschienen, zeigte sich diese graue Färbung nicht.

In Äther löst sich der Kohlenwasserstoff viel leichter als in Alcohol, und zwar ebenfalls in der Wärme

noch leichter als in der Kälte; ebenso verhält sich Benzin, und aus beiden Lösungsmitteln kann man die Substanz in durchsichtigen einzelnen Blättern kristallisirt erhalten.

Den Schmelzpunkt des Kohlenwasserstoffs habe ich durch Einsenken des Thermometers in die geschmolzene Substanz bestimmt; als die Temperatur derselben bis + 90° C. gesunken war, begann die Erstarrung, während derselben aber stieg das Thermometer wieder bis + 95° C. und blieb dort unverändert bis alles fest geworden war, weshalb ich für den Schmelzpunkt + 95° C. annehmen zu müssen glaube. Der Kochpunkt liegt oberhalb des Kochpunktes des Quecksilbers und deshalb habe ich keine genaue Bestimmung desselben vornehmen können; dieses hohen Kochpunktes ungeachtet geht aber beim Kochen mit Wasser eine kleine Menge mit den Wasserdämpfen über. Bei der Destillation in einer Retorte über freiem Feuer ging fast die ganze Menge des Kohlenwasserstoffs unverändert über, nur gegen das Ende bräunte sich das Destillat und es blieb endlich ein geringer kohliger Rückstand.

Die Verbindung des Kohlenwasserstoffs mit Pikrinsäure erhält man sehr leicht, wenn man beide Körper mit Hilfe von Wärme gemeinschaftlich in starkem Alcohol auflöst und die Lösung erkalten lässt, wobei sich die Verbindung in orangegelben Nadeln ausscheidet. Obgleich aber die beiden Substanzen ungefähr in gleichen Gewichtsverhältnissen sich verbinden, muss man dennoch mehr Pikrinsäure als Kohlenwasserstoff anwenden, und zwar musste ich bei 75procentigem Alcohol die dreifache Menge Pikrinsäure anwenden,

um eine von Kohlenwasserstoffkristallen freie Kristallisation zu erhalten: ein Umstand, dessen Grund in der verschiedenen Löslichkeit der beiden Bestandtheile, in ihrer geringen Verwandtschaft und in der Zersetzbarkeit der Verbindung durch Alcohol liegt. Die so erhaltenen Nadeln bringt man auf ein Filter, welches man nach dem Ablaufen der Mutterlauge sogleich zwischen Fliesspapier legt, mit einer Platte bedeckt und diese mit Gewichten beschwert, um die Mutterlauge so vollständig als möglich einziehen zu lassen und zugleich ein Verdunsten derselben möglichst zu verhüten. Dieses Verfahren ist deshalb nöthig, weil, wie man sich durch das Mikroscop leicht überzeugen kann, die Verbindung nicht durch Abwaschen mit Weingeist von der Mutterlauge befreit werden kann. Beim Zusammenbringen mit Alcohol nämlich sieht man die Nadeln sehr schnell sich verändern, und zwar auf verschiedene Weise, je nachdem man stärkeren oder schwächeren Alcohol anwendet. Alcohol von 75 p. C. zersetzt die Verbindung sehr schnell, indem er vorzugsweise Pikrinsäure auflöst und ein lose zusammenhängendes Skelett von Kohlenwasserstoff zurücklässt, dessen sehr kleine Theilchen selbst bei einer 300maligen Linearvergrösserung nicht als Kristalle zu erkennen sind. Alcohol von 95 p. C. dagegen löst von der Oberfläche der Nadeln zuerst einen Theil der Verbindung vollständig auf, der Rest der Nadeln aber bekleidet sich sehr bald mit einzelnen mikroscopischen Kristallen des Kohlenwasserstoffs, welche deutlich als rhombische Tafeln zu erkennen sind.

So dargestellt erhielt ich die Verbindung in feinen,

wolligen Nadeln von einer Farbe, welche dem *orangé-jaune* 5 des ersten Chevreul'schen chromatischen Kreises*) entspricht. [Die Verbindung des Naphtalins mit Pikrinsäure entspricht dem *jaune* 1 desselben Kreises und ist also um 2 Töne heller.] Zur Darstellung der Verbindung kann man sich auch des Äthers oder des Benzins bedienen, in welchen sie viel löslicher ist, als in Alcohol; aus Äther erhält man sie mit gleichen Eigenschaften wie aus Alcohol, aus Benzin aber schiesst sie in Verbindung mit einem Äquivalente Benzin verbunden an. Diese Doppelverbindung, in welcher das Benzin die Rolle des Kristallwassers spielt, bildet eben solche Nadeln wie die kein Benzin haltende Verbindung, allein während diese beim Liegen an von Ammoniakdämpfen freier Luft unverändert ihre Durchsichtigkeit behält, wird die aus Benzin erhaltene sehr bald undurchsichtig und verliert in kurzer Zeit ihren ganzen Benzingehalt eben so, wie das Kristallwasser aus vielen Salzen entweicht. Diese Doppelverbindung ist daher viel schwerer in reinem Zustande zu erhalten als die kein Benzin haltende Verbindung; sie ist sehr löslich in Benzin und um sie einerseits von aller Mutterlauge befreit, andererseits aber mit dem vollen Benzingehalte zu erhalten, muss man noch viel sorgfältiger beim Trocknen zwischen Papier verfahren als bei jener.

Die Verbindung des Kohlenwasserstoffs mit Pikrin-

*) Cercles chromatiques de M. E. Chevreul, reproduits au moyen de la chromocalcographie etc. par R. H. Digeon. Paris, chez Digeon, rue Galande N° 65. 1855. Die Farbe der geschmolzen gewesenen und wieder erstarrten Verbindung fand ich dem *orangé-jaune 2* entsprechend, also um 3 Töne dunkler als die der kristallisirten.

säure schmilzt in erhöhter Temperatur zu einer orangerothen Flüssigkeit und zwar fand ich den Erstarrungspunkt bei + 125° C.

Die Analyse sowohl der beschriebenen Verbindungen als auch des Kohlenwasserstoffs hat mir folgende Resultate gegeben.

I. 0,327 Grm. der aus Alcohol kristallisirten Verbindung mit Pikrinsäure gaben durch Ausziehen mit Ammoniak und Sammeln des Kohlenwasserstoffs auf einem gewogenen Filter 0,168 Grm. oder 51,38 p. C. Kohlenwasserstoff, und durch Abdampfen der Flüssigkeit 0,171 Grm. pikrinsaures Ammoniak, welche 0,159 Grm. oder 48,62 p. C. Pikrinsäure entsprechen.

II. 0,400 Grm. der mit aller Sorgfalt dargestellten Benzin haltigen Doppelverbindung gaben auf dieselbe Weise behandelt 0,175 Grm. oder 43,75 p. C. Kohlenwasserstoff, und 0,182 Grm. pikrinsaures Ammoniak, welche 0,1694 Grm. oder 42,35 p. C. Pikrinsäure entsprechen. Es waren also 13,90 p. C. Benzin als Verlust erhalten worden.

III. 0,304 Grm. derselben Verbindung von einer andern Darstellung verloren beim Trocknen bei + 80° C. 0,044 Grm. oder 14,47 p. C. Benzin. Die rückständigen 0,260 Grm. wurden zur Elementaranalyse angewendet und gaben: Kohlensäure 0,596 Grm. im Kaliapparate und 0,007 Grm. im Kalirohre, im Ganzen also 0,603 Grm., welche 0,16445 Grm. oder 63,25 p. C. Kohlenstoff entsprechen; und Wasser 0,107 Grm., wel-

che 0,011887 Grm. oder 4,57 p. C. Wasserstoff entsprechen.

IV. 0,699 Grm. der aus Alcohol kristallisirten Verbindung gaben bei der Elementaranalyse: Kohlensäure 1,596 Grm. im Kaliapparate, und 0,005 Grm. im Kalirohre, im Ganzen also 1,601 Grm. welche 0,43663 Grm. oder 62,46 p. C. Kohlenstoff entsprechen; und Wasser 0,286 Grm., welche 0,0317776 Grm. oder 4,54 p. C. Wasserstoff entsprechen.

V. 0,218 des aus Alcohol kristallisirten Kohlenwasserstoffs gaben: Kohlensäure 0,736 Grm. im Kaliapparate, und 0,004 Grm. im Kalirohre, im Ganzen also 0,740 Grm., welche 0,20182 Grm. oder 92,58 p. C. Kohlenstoff entsprechen; und Wasser 0,151 Grm., welche 0,0167777 Grm. oder 7,69 p. C. Wasserstoff entsprechen.

VI. 0,499 des aus Alcohol kristallisirten Kohlenwasserstoffs gaben: Kohlensäure 1,686 Grm. im Kaliapparate, und 0,005 im Kalirohre, im Ganzen also 1,691 Grm., welche 0,461186 Grm. oder 92,42 Kohlenstoff entsprechen; und Wasser 0,344 Grm., welche 0,0382218 Grm. oder 7,66 p. C. Wasserstoff entsprechen.

VII. 0,500 Grm. des aus Alcohol kristallisirten Kohlenwasserstoffs gaben: Kohlensäure 1,675 im Kaliapparate und 0,008 im Kalirohre, im Ganzen also 1,683 Grm., welche 0,495 Grm. oder 91,80 p. C. Kohlenstoff entsprechen; und Wasser 0,338 Grm., welche 0,037555 Grm. oder 7,51 p. C. Wasserstoff entsprechen.

Aus diesen Analysen ergiebt sich für den Kohlenwasserstoff die Formel $C^{36}H^{19}$; da aber die ungerade Zahl der Wasserstoffäquivalente nach den neueren Ansichten der Volumentheorie keine Wahrscheinlichkeit für sich hat, so stehe ich nicht an, die Formel $C^{38}H^{18}$ als den wahren Ausdruck der Zusammensetzung dieses Körpers anzunehmen. Die Differenz, welche die Berechnung nach dieser letzteren Formel mit dem gefundenen Wasserstoffe zeigt, liegt innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler, und da ich, um jeden Verlust durch Verdampfen zu vermeiden, das zur Analyse bestimmte Gemenge des Körpers mit Kupferoxyd noch unter + 100° C. ausgeführt habe, so kann um so eher ein kleiner Überschuss an Wasserstoff erhalten worden sein. Zur Vergleichung führe ich auch die Berechnungen nach der Formel $C^{38}H^{19}$ an.

		In 100 Theilen		
		berechnet	gefunden im Mittel	berechnet nach $C^{36}H^{19}$
C^{36}	2850,00.	92,68.	92,19.	92,31.
H^{18}	225,00.	7,32.	7,60.	7,69.
	3075,00.	100,00.		100,00.
		berechnet	gefunden	
$C^{38}H^{18}$	3075,00.	51,79.	51,38.	51,89.
Pikrinsäure	2862,68.	48,21.	48,62.	48,11.
	5937,68.	100,00.		100,00.
		berechnet	gefunden im Mittel	
C^{12+36}	3750,00.	63,16.	62,67.	63,02.
H^{3+18}	262,50.	4,42.	4,55.	4,62.
N^{3}	525,18.	8,84.		8,83.
O^{14}	1400,00.	23,58.		23,53.
	5937,68.	100,00.		100,00.

		In 100 Theilen berechnet	gefunden	
$C^{38}H^{18}$	3075,00.	44,484.	43,75.	44,58.
Pikrinsäure	2862,68.	41,412.	42,35.	41,34.
Benzin	975,00.	14,104.	13,90. 14,47.	14,08.
	6912,68.	100,000.		100,00.

Die Zersetzungsprodukte des Kohlenwasserstoffs habe ich für jetzt nicht studieren wollen, zu seiner Charakteristik aber will ich noch folgendes anführen. Durch concentrirte Salpetersäure wird der Körper beim Kochen stark angegriffen und in eine braungelbe harzartige Masse verwandelt; Kochen mit Salzsäure und chlorsaurem Kali wandelt ihn in eine gelbe, harzartige Masse von zäher Beschaffenheit um. Concentrirte Schwefelsäure endlich färbt sich beim Erwärmen damit ein wenig, bis zum Schmelzen des Kohlenwasserstoffs damit erhitzt löst sie ihn aber in grosser Menge auf, ohne ihn beim Erkalten wieder abzuscheiden, und diese Lösung wird durch eine geringe Menge Wasser unter Ausscheidung ölartiger Tropfen milchig, klärt sich aber durch Zusatz von mehr Wasser wieder vollkommen: Erscheinungen, welche jedenfalls die Bildung einer der Naphtalinschwefelsäure analogen Verbindung constatiren.

(Aus dem Bulletin phys.-mathém. T. XVII N° 4. 5.)

$\frac{9}{21}$ April 1858.

Bericht über das submarine Boot des Herrn Wilhelm Bauer.

(Commissaires: MM. Jacobi, Tchébychef, Lenz, rapporteur.)

Hr. Wilhelm Bauer, der seine Beschäftigung durch den Titel «Submarine-Ingenieur» andeutet, hat der Akademie zwei von ihm construirte Apparate mit Zeichnungen und Beschreibungen vorgelegt, von denen der eine «Hyponautischer Apparat», der andere aber «Observations-Telegraphen-Taucherglocke» genannt wird; beide haben das Gemeinschaftliche, dass sie den Aufenthalt von Menschen mehrere Stunden lang unter dem Wasser ermöglichen. Der erste dieser Apparate ist bereits ausgeführt und Versuchen unterworfen gewesen, der andere ist neu projectirt und zunächst zum Heraufholen versunkener Schiffe aus grossen Tiefen bestimmt. Da letzterer zum Theil auf Erfahrungen mit ersterem Apparat gegründet ist, so werden wir zunächst von dem ersten Apparat, dem hyponautischen, sprechen und uns bemühen das Princip klar zu machen, auf welchem er beruht.

Dieser Apparat ist ein Boot, zur Bewegung unter der Wasseroberfläche bestimmt, von 50 Fuss Länge, $12\frac{1}{2}$ Fuss Höhe und 11 Fuss Breite, so dass sein

Querschnitt eine elliptische Form hat; die äussere Hülle besteht aus Eisenplatten von $^1/_2$ Zoll Dicke mit 50 Stück Eisenrippen und ist wasserdicht vernietet. Vorne am Kopf des Bootes ist eine Luke angebracht zum Hineinsteigen in den innern Raum; am hinteren Theil findet sich ein horizontales und zwei vertikale Steuer, die vom Kopf aus regiert werden können, ferner am äussersten Ende ein Schrauben-Propeller zum Fortbewegen und eine zweite ähnliche Schraube zum Umwenden des ganzen Apparats in horizontaler Ebene. In der Mitte des Apparats ist eine Taucherkammer angebracht, aus welcher ein Mann mit dem Taucherhelm aus dem Innern ins Wasser heraustreten kann. Im Innern des Boots befinden sich drei grosse Cylinder, in welche durch Zurückziehen eines Stempels eine Wassermasse von 45,000 Pfund ins Innere des Apparats gesogen werden kann, nebst einem kleinen Cylinder zur Regulirung der Eigenschwere des Apparats, wenn diese nahezu dem aus der Stelle gedrängten Wasser gleich ist; ferner Glasilluminatoren zum Hereinlassen des Lichtes und noch mehrere andere Vorrichtungen von geringerer Wichtigkeit. Das nach Abzug der Maschinentheile im Apparat eingeschlossene Luftvolum beträgt 3060 Cubikfuss. Die Erfahrung hat gezeigt, dass dieses Volumen für 14 Menschen während 7 Stunden ausreicht ohne alle Erneuerung; diese kann übrigens durch Schläuche, die in dem Boote münden und deren anderes offenes Ende an die Oberfläche hinaufgelassen wird, leicht bewirkt werden. Bei Ansicht der Zeichnung dieses hyponautischen Apparats kann man nicht anderes, als das mechanische Geschick anerkennen, mit welchem Hr. Bauer diese ver-

schiedenen Mechanismen combinirt hat, so wie die Beharrlichkeit, mit welcher er die Construction, gewiss nicht ohne bedeutende Schwierigkeiten, zu Ende geführt hat. Auch haben 134 Versuche mit dem Apparat gezeigt, dass die Berechnung der Dimensionen der drei Cylinder auf richtigen Principien gegründet war; Hr. Bauer konnte den Apparat mit 14 Menschen, ja zuweilen mit 18 belastet, wie eine von der Marine bestimmte Commission es bezeugt, in jede beliebige Tiefe senken, ja in jeder Tiefe fast vollkommen schwebend erhalten, so dass die Senkung nicht mehr als 1 Fuss in der halben Stunde betrug. Nur in einem Punkte hatte der Erfinder sich geirrt, indem die Triebkraft, welche vermittelst der Propeller-Schraube vorwärts treiben sollte, nicht im Stande war dem Boote eine Geschwindigkeit von 5 Werst die Stunde mitzutheilen, wie Hr. Bauer es beabsichtigt, sondern nach Aussage der Commission nur von $1\frac{1}{2}$ Werst. Die Triebkraft bestand aus 4 Menschen, welche auf 2 Treträder wirkten; wir glauben, man hätte, ohne den Versuch wirklich anzustellen, das Ungenügende dieser Kraft, für den beabsichtigten Zweck, mit Sicherheit voraussagen können. Durch die geringe Geschwindigkeit, welche dem Apparat ertheilt werden konnte, wurde nun seine Lenkung durch die Steuer sehr ungenügend, und so konnte das Boot seinen eigentlichen Zweck, an einem Schiffe unter dem Wasser Minen anzulegen und zu sprengen, nicht erfüllen. Nichts desto weniger bieten die Versuche mit diesem Boote mehrfaches Interesse dar. Sie zeigten z. B., dass man ein solches Unterwasser-Boot wirklich fast bis zum Schwebenbleiben in jede Tiefe bringen kann; sie lehrten ferner,

dass die völlig abgesperrte Luft ohne auffallende Beschwerden noch von Menschen eingeathmet werden konnte, wenn bereits drei brennende Lichte darin verlöschten; als in der Tiefe von 21 Fuss unter dem Wasser 4 Trompeter im Boot die Nationalhymne bliesen, war in dem engen Raume der Ton gar nicht so schmetternd, sondern hörte sich ganz weich an und die Musik wurde in einer Schaluppe auf dem Wasser aus einer Entfernung von 140 Schritt deutlich genug gehört; ein Licht an einen der Glas-Illuminatoren gestellt, lockte Fische in solcher Menge an, dass Hr. Bauer nur Fischköpfe sah u. s. w.

Da das hyponautische Boot in Bezug auf das Heben, Senken und fast Schwebenbleiben so gute Dienste leistete, so hat Hr. Bauer auf demselben Principe seine Taucherglocke projectirt, mit welcher er sich bis auf 500 Fuss Tiefe unter die Meeresoberfläche herabzulassen gedenkt, d. h. in eine Tiefe, wo der Apparat sich unter einem Drucke von circa 16 Atmosphären befinden wird. In solchen Tiefen wird die gewöhnliche Taucherglocke oder der Taucherhelm nicht mehr anwendbar, während in dieser von allen Seiten völlig abgeschlossenen Glocke die Bewohner derselben sich fortwährend in einer Luft von derselben Dichtigkeit, wie oben, befinden. Der Apparat soll zuvörderst dazu dienen, aus dieser grossen Tiefe versunkene Schiffe oder andere grosse Lasten vermittelst submariner Kameele in Form von Ballons heraufzubringen, welche aus Leinwand und Gummi construirt sind, in zusammengefaltener Form herabgelassen, an der zu hebenden Last befestigt und dann vermittelst Druckpumpen von der Oberfläche des Wassers aus mit Luft gefüllt werden sol-

len, wodurch jeder dieser Ballons 7000 Pd. zu tragen im Stande sein wird. Das Hinunterführen dieser Kameele und ihr Befestigen an der zu hebenden Last soll nun die in Rede stehende Taucherglocke ausführen. Wir zweifeln nicht daran, dass Hr. Bauer, durch seine früheren Versuche mit allen Schwierigkeiten der Aufgabe wohl bekannt, dahin kommen wird, den Apparat durch Einnehmen des gehörigen Wasserballastes in der beabsichten Tiefe noch zum Schwebenbleiben zu bringen, auch wird es ihm vielleicht gelingen, die Schläuche zum Lufterneuern in der Tiefe von oben aus von der gehörigen Stärke und Biegsamkeit für solch' ungeheueren Druck auszuführen, allein es kommt uns sehr zweifelhaft vor, dass es den in der Glocke befindlichen Menschen gelingen wird, mittelst der zwei an der Glocke angebrachten Propeller-Schrauben, wovon die eine den Apparat horizontal vorwärts bewegt, die andere ihn aber drehen soll, den Apparat so zu handhaben, dass sie im Stande sein werden, von innen heraus die submarinen Kameele an der zu hebenden Last zu befestigen; der Erfinder wird vielleicht das versunkene Schiff unter ganz anderen Umständen unten antreffen, als er sich seine Lage von hier oben aus denkt. — Wenn die Anfertigung und Befestigung der Kameele an der zu hebenden Last aber gelingen sollte, so ist seine Methode, die grosse Last mittelst derselben zu heben, allerdings sinnreich und beruht auf richtigen Principien.

(Aus dem Bulletin phys.-mathém. T. XVII. N° 7.)

$\frac{30 \text{ April}}{12 \text{ Mai}}$ 1858.

Einige Bemerkungen über das submarine Boot des Herrn Wilhelm Bauer; von M. H. JACOBI.

In der Sitzung der Classe vom 19. März wurde in Folge einer Bitte des Hrn. W. Bauer eine aus den Herren Akademikern Lenz, Tschebyscheff und dem Unterzeichneten bestehende Commission ernannt, welche in der Sitzung vom 9. April einen hauptsächlich die hydrostatischen Bedingungen betreffenden Bericht über ein von dem Genannten construirtes submarines Boot erstattete, von welchem der Erfinder der Akademie eine bereits von demselben zurückgenommene Zeichnung vorgestellt hatte. Der Unterzeichnete erlaubt sich nachträglich, einige allgemeine Bemerkungen über diesen Gegenstand der Classe vorzulegen.

Es ist bekannt, dass schon von vielen Seiten Versuche angestellt worden sind, eine submarine Navigation herzustellen, dass aber diese Versuche aus Gründen scheitern mussten, welche, obwohl entgegengesetzter Natur, dennoch denen analog sind, welche sich den aëronautischen Bestrebungen entgegen setzen. In beiden Fällen ist das Problem des Auf- und Niedersteigens, und sich unter mässigen Oscillationen in beinah derselben Höhe Erhaltens leicht gelöst worden;

in beiden aber sind die möglicher Weise zur Verwendung kommenden Triebkräfte unzureichend gewesen, eine horizontale Fortbewegung in bestimmter Richtung mit einiger Geschwindigkeit zu unterhalten. Auch der verstorbene General-Adjutant Carl Andreitsch Schilder, hat bei seinen vor etwa 20 Jahren angestellten Versuchen genau durch dieselben Mittel wie Hr. Bauer, ein Auf- und Niedersteigen seines submarinen Bootes, aber ebenfalls keine namhafte Fortbewegung desselben bewirken können. Jedoch waren, sowohl wegen der geringern Dimensionen des Schilder'schen Bootes, als auch wegen der mangelhaften Ausführung aller dazu gehörigen Mechanismen, selbst die vertikalen Bewegungen des letztern viel unvollkommner, als sie nach den Berichten beim Bauer'schen Boote gewesen zu sein scheinen. Da, wie man weiss, ein im Wasser schwimmender Körper ein labiles Gleichgewicht besitzt, so dass ein genaues Verharren auf derselben Tiefe unter dem Wasserspiegel streng genommen nicht zu erreichen ist, so darf es nicht wundern — die Dichtigkeit der Wasserschichten als gleichförmig vorausgesetzt — auch den massenhaftesten im Wasser schwebenden Schiffskörper durch Hinzufügung oder Hinwegnahme des möglich kleinsten Gewichts zum Sinken oder Steigen gebracht zu sehen. Auch bieten die Resultate der Bauer'schen Versuche, so weit ich mich deren erinnere, in dieser Beziehung keinerlei Anomalie dar, und hätten sich, wenn es darauf angekommen wäre, ziemlich genau vorher berechnen lassen. Mehr Interesse als die vertikalen Bewegungen bietet die horizontale Fortbewegung dar, in deren Berechnung wir etwas näher eingehen wollen.

Es sei F der Widerstandsquerschnitt des submarinen Bootes, v dessen Geschwindigkeit in Fussen, ε ein der Erfahrung entlehnter Widerstandscoëfficient und γ das Gewicht eines Cubikfuss Wasser, so haben wir für die mechanische Arbeit T, welche erforderlich ist, das Boot in stillstehendem Wasser mit der Geschwindigkeit v pro Secunde fortzuziehen,

$$T = \frac{\varepsilon F \gamma v^3}{2g}. \qquad (1)$$

Setzen wir die mechanische Arbeit eines Menschen in der Secunde $= p$, so sind zu der genannten Arbeit N Menschen erforderlich, wo

$$N = \frac{T}{p} = \frac{\varepsilon F \gamma v^3}{2gp}. \qquad (2)$$

Wir ersehen zunächst aus dieser Formel, dass unter gewöhnlichen Umständen, wenn nämlich von dem zum Unterhalte der N Arbeiter erforderlichen Luftquantum abstrahirt wird, die Arbeiter sich wie die Cuben der Geschwindigkeiten verhalten.

Übereinstimmend mit der Angabe des Hrn. Bauer ist $F = 105$ □Fuss. Setzt man nun $\gamma = 70$ ℔, $2g = 64{,}'$ $\varepsilon = 0{,}1$ und $p = 15$, d. h. 15 Pfund in 1″ auf 1 Fuss Höhe gehoben, so erhält man

$$N = \frac{49}{64} v^3. \qquad (3)$$

Da die Arbeiter sich im Innern des Bootes in einem beschränkten Raume befinden, durch mannigfache Arbeitsmechanismen auf eine Propeller-Schraube zu wirken haben und durch diese letztere selbst ein bedeutender Verlust an Arbeit veranlasst wird, so haben wir $p = 15$ Fusspfund gewiss nicht zu niedrig ange-

schlagen, wobei wir selbstverständlich voraussetzen, dass nicht von einer momentanen Kraftanstrengung, sondern von einer mehrere Stunden anhaltenden, nicht erschöpfenden Arbeit die Rede ist.

Aus der obigen Formel geht nun hervor, dass eine Geschwindigkeit des Bootes von 1′ pro Secunde nicht einmal die volle Kraft eines Arbeiters in Anspruch nimmt; zu einer Geschwindigkeit

von	2′	sind aber	6	Arbeiter
»	3′	»	21	»
»	4′	»	49	»
»	5′	»	96	»

und nicht 4 Arbeiter, wie erwartet wurde, erforderlich. Eine solche Arbeiterzahl hätte das Boot nur mit einer Geschwindigkeit von 1,735 oder etwa $1^3/_4$ Werst in der Stunde forttreiben können. Nach den Berichten hat das submarine Boot des Hrn. Bauer durch 4 Arbeiter eine Geschwindigkeit von $1^1/_2$ Werst in der Stunde in der That erreicht, eine Geschwindigkeit, die indessen nur berechnet worden ist, da das Boot nie wirklich $1^1/_2$ Werst hintereinander zurückgelegt hat. Wenn wir auch nicht wissen, ob zur Erlangung dieses Resultates eine besondere Kraftanstrengung oder nur eine gewöhnliche Arbeit aufgeboten wurde, die wohl mehrere Stunden hintereinander hätte fortgesetzt werden können, so erlangen wir doch durch diesen Versuch die Überzeugung, dass wir den obigen, andern Erfahrungen entnommenen Coëfficienten $\frac{\varepsilon}{p} = \frac{0,1}{15}$ keinenfalls zu nachtheilig für die Beurtheilung des Bauer'schen Bootes, aber eher noch etwas zu vortheilhaft angenommen haben. Da nach der Angabe des Erfin-

ders ein Luftraum von 3060 Cubikfuss für 14 Menschen während 7 Stunden hinreichte, um ohne Beschwerde athmen zu können, so hätten die einer Geschwindigkeit von 5′ entsprechenden 96 Arbeiter auch nur etwa eine Stunde in diesem Boote leben können, aber schwerlich Raum oder Mittel zur Anwendung ihrer Arbeitskraft und zur Concentrirung derselben auf die Welle des Propellers gefunden.

Um die allgemeinen Bedingungen festzustellen, welchen die Fortbewegung solcher submarinen Boote unterliegt, wollen wir annehmen:

1) das Boot sei ein Ellipsoid, entstanden durch Umdrehung seines elliptischen Längendurchschnitts um dessen grosse Axe, welche wir durch nx bezeichnen, wenn wir die kleine Axe $= x$ setzen. Der Inhalt eines solchen Ellipsoids ist bekanntlich $= \frac{1}{6}\pi n x^3$.

2) dass der innere Raum des Bootes ein Luftquantum Q enthalten müsse, das, ohne erneuert zu werden, für τ Stunden hinreicht zur Unterhaltung einer Arbeiterzahl N, die erforderlich ist, das Boot mit der Geschwindigkeit v fortzutreiben.

Setzen wir den Verbrauch an Luft für jeden Arbeiter pro Stunde $= q$, so haben wir

$$N = \frac{Q}{\tau q} = \frac{n x^3 \pi}{6 \tau q} \qquad (4)$$

und

$$N = \frac{\varepsilon \gamma F v^3}{2 g p} = \frac{\varepsilon \gamma}{2 g p} \cdot \frac{x^2 \pi}{4} \cdot v^3. \qquad (5)$$

Behalten wir für ε, γ, g die oben angenommenen Werthe bei und setzen $\frac{\varepsilon \gamma}{2 g} = \frac{7}{64}$, so erhalten wir

(6) $$x = \frac{21}{128} \cdot \frac{\tau q}{pn} v^3$$ und

(7) $$N = \frac{7.21^2}{2.128^3} \cdot \frac{\pi.(\tau q)^2}{p^2 n^2} v^9.$$

Diese Formeln zeigen uns, dass der Durchmesser des Querschnittes, dem Cubus und die Anzahl der Arbeiter der 9ten Potenz der Geschwindigkeit proportional ist.

In dem Bauer'schen Boote kamen, wie wir oben gesehen haben, $\frac{3060}{14.7} = 31{,}2$ Cubikfuss Luft pro Stunde auf jeden Menschen, was für die Zeit von 8 Stunden, welche das Boot unter Wasser verweilen sollte, ohne einer Lufterneuerung zu bedürfen, 250 Cubikfuss ausmacht. Indessen müssen wir berücksichtigen, dass sich im Raume des Bootes noch Wasserreservoirs, Maschinen und andere Gegenstände befinden, dass ferner zu den Nebenarbeiten, die nichts mit der horizontalen Fortschaffung des Bootes gemein haben, noch eine Anzahl Arbeiter erforderlich sind, die ebenfalls in dem Boote leben müssen, dass endlich bei angestrengten Arbeiten der Athmungsprocess beschleunigt wird; wenn wir also für jeden unserer N Arbeiter, statt 250 Cubikfuss, 300 Cubikfuss Luft in Anspruch nehmen, so ist das gewiss keine übertriebene Anforderung. Setzen wir nun in den obigen Formeln (6) und (7) $\tau q = 300$, $p = 15$ Fusspfund, wie oben, und für das Verhältniss der Länge des Bootes zu seinem grössten Querschnitte $n = 5$, so erhalten wir

(8) $$x = \frac{21}{128} \cdot 4 v^3$$ und

(9) $$N = \frac{7.21^2}{2.128^3} \cdot \frac{16\pi}{15} \cdot v^9.$$

wonach die folgende Tabelle berechnet ist, welche die den verlangten Geschwindigkeiten entsprechenden Dimensionen des Bootes und die zur Fortbewegung desselben erforderliche Arbeiterzahl enthält.

Geschwindigkeit d. Bootes pro Secunde.	Durchmesser des Bootes in Fussen.	Länge desselben.	Anzahl der Arbeiter.
3	17,7	88,5	48
4	42	210	647
5	82	410	4817

Aus den obigen Formeln ergiebt sich übrigens, dass wenn man dem Boote 7′,7 Durchmesser und 38′,5 Länge gegeben hätte, 4 Arbeiter hinreichend gewesen wären, dem Boote eine Geschwindigkeit von etwa $2^1/_4$ Werst in der Stunde zu ertheilen, dass aber schon 10 Menschen und ein Boot von 12′,7 Durchmesser und 63′,5 Länge erforderlich gewesen wären, um eine Geschwindigkeit von $2^1/_2$ Werst in der Stunde zu erlangen.

Hätte Hr. Bauer damit angefangen, die wichtigsten bei der submarinen Navigation vorkommenden Bedingungen einer soliden Berechnung zu unterwerfen oder unterwerfen zu lassen, so hätte er sicherlich keine übertriebenen, mit der Natur der Dinge unverträglichen Anforderungen an dieselbe gestellt. Er hätte sich begnügt, statt 8 Stunden, nur 4 Stunden unter dem Wasser verweilen zu wollen, und nur eine, für alle submarinen Zwecke hinlängliche Geschwindigkeit von 3 Werst in der Stunde in Aussicht gestellt. Ein solches sehr beachtungswerthe Resultat wäre mit geringern Kosten durch ein Boot von 9′ Durchmesser und 45′ Länge und bei Anwendung von 12 statt 4 Arbei-

tern vielleicht erreicht worden. Sein Project wäre wenigstens theoretisch gerechtfertigt gewesen, wenn auch wegen unvorhergesehener Umstände das Resultat hinter den Erwartungen zurückgeblieben wäre. Es kommt häufig vor, dass besonders bei neuen Unternehmungen die praktischen Resultate den auf Berechnung gegründeten Erwartungen nicht entsprechen, sehr selten aber ist ein Gelingen zu erwarten, wenn ein Unternehmen schon vorher von der Theorie verurtheilt wird. Als Fälle, welche in die letztere Kategorie kommen, werden gewöhnlich Fulton's Project zur Dampfschifffahrt und die vorher vielfach bestrittene Anwendung von Locomotiven auf Eisenbahnen angeführt. In unserm Falle lässt es sich aber, auch ohne vorhergesehenen Versuch, voraussehen dass auf die submarine Navigation verzichtet werden müsse, wenn als Triebkraft Menschenkräfte angewendet werden sollen und wenn man auf einen 8stündigen Aufenthalt unter Wasser ohne Lufterneuerung und auf eine Geschwindigkeit von 5 Werst in der Stunde bestehen will.

(Aus dem Bulletin phys.-mathém. T. XVII. N° 7.)

$\frac{14}{26}$ Mai 1858.

Über zweifach benzoësaures Cumol; von J. TÜTTSCHEFF.

In Folge seiner Untersuchungen wies Hr. Engelhardt[1]) nach, dass das Chlorbenzol bei seiner Einwirkung auf das benzoësaure und essigsaure Silberoxyd copulirte Verbindungen: $C_{12}H_{16}O_8$ und $C_{22}H_{12}O_8$ hervorbringe, wobei Chlorsilber sich ausscheidet. Unabhängig hiervon kam auch Wieke[2]) zu denselben Resultaten.

Mich auf die Homologie des Chlorbenzols und Chlorcumols gründend und durch die vorerwähnte Arbeit veranlasst, suchte ich ähnliche Verbindungen zu erzielen, indem ich Chlorcumol auf benzoësaures Silberoxyd einwirken liess. Meine Arbeiten hierüber, die ich in dem öffentlichen Laboratorium der HHrn. Sokoloff und Engelhardt ausführte, bestätigten auch endlich meine Voraussetzung.

Das Chlorcumol wurde von mir, auf die von Cahours[3]) angegebene Weise, aus reinem Cuminaldehyd

---

1) Bulletin de l'Académie de St.-Pétersbourg Classe phys.-math. T. XVI.

2) Annal. der Chemie und Pharm. Bd. CII p. 346.

3) Annal. de Chim. et de Phys. (3 série) XXIII p. 345.

bereitet; dieses erhielt ich aus seiner Verbindung mit saurem schwefligsaurem Natron. Bei Einwirkung des Fünffach-Chlorphosphors auf Cuminaldehyd machte ich die Bemerkung, dass sich hierbei beständig ein kohlenstoffhaltiges Produkt ausschied. Auch die Destillation des erhaltenen Chlorcumols ging nicht ganz ohne Zersetzung vor sich, was sich deutlich durch die Ausscheidung von Salzsäure und den, in der Retorte bleibenden, kohligen Rückstand kund gab.

Das von mir dargestellte Chlorcumol siedete bei einer Temperatur von 255° C.

7 Grm. desselben mischte ich, in einer Porzellanschale, allmälig zu 16 Grm. benzoësaurem Silberoxyd, wobei die Reaktion ohne Wärmeunterstützung vor sich ging. Die gebildete Masse wurde mit Äther behandelt, wobei das gebildete Chlorsilber ausgeschieden ward und die neue Verbindung sich auflöste. Die Ätherlösung wurde an einem kalten Orte der allmäligen Verdunstung überlassen, wobei sie nach und nach in ein ölartiges Produkt von braungelber Farbe und darauf in einigen Tagen in eine harte krystallinische Masse überging. Die durch Pressen mittelst Fliesspapiers von anhängendem Öle befreiten Krystalle wurden mit schwachem Ammoniak behandelt und sodann in einer Mischung von Weingeist und Äther aufgelöst. Die aus dieser Lösung erhaltenen Krystalle wurden nochmals in kochendem absoluten Alkohol gelöst und die aus dieser Lösung erhaltenen reinen Krystalle von mir analysirt. Bei drei Analysen stellten sich folgende Zahlen heraus:

I. 0,3155 Grm. davon gaben 0,891 Grm. Kohlensäure und 0,175 Grm. Wasser;

II. 0,357 Grm. gaben 1,006 Grm. Kohlensäure und 0,185 Grm. Wasser;

III. 0,297 Grm. gaben 0,838 Grm. Kohlensäure und 0,161 Grm. Wasser,

welches entspricht:

	berechnet		gefunden	
		I.	II.	III.
C_{48}	288	77,01	77,02	76,86	76,95
H_{22}	22	5,88	6,02	5,75	6,02
O_8	64	17,11	16,96	17,39	17,03
$C_{48}H_{22}O_8$	374	100			

Hiernach kann man also die Zusammensetzung des zweifach benzoësauren Cumols durch folgende empirische Formel ausdrücken $C_{48}H_{22}O_8$, welche, wenn man sie zu dem Wasserstypus stellt, der rationellen Formel: $_2\left(\begin{matrix}C_{20}H_{12}\\(C_{14}H_5O_2)\end{matrix}\right\}O_4$ entspricht.

Die Reaction selbst lässt sich auf folgende Weise veranschaulichen:

$$2\left(C_{14}\begin{matrix}H_5\\Ag.\end{matrix}O_2\right) + C_{20}H_{12}Cl_2 = {}_2\left(\begin{matrix}C_{20}H_{12}\\(C_{14}H_5O_2)\end{matrix}\right\}O_4 + 2\,AgCl.$$

Das zweifach benzoësaure Cumol krystallisirt in farblosen, glänzenden, nadelförmigen Krystallen, schmilzt bei 88° C. und lässt sich nicht ohne Zersetzung verflüchtigen. Nach dem Schmelzen erstarrt es bei einer niederern Temperatur zu einer krystallinischen Masse. Es ist löslich in Weingeist und zwar leichter in stärkerem als in schwachem, so wie auch mehr in heissem als kaltem. Aus einer concentrirten spirituösen Lösung scheidet es sich durch Zusatz von Wasser aus. Äther, Aceton und Chloroform lösen es leicht auf.

Gewöhnliche Salpetersäure zeigt keine Einwirkung, selbst beim Kochen damit. Schwefelsäure giebt mit demselben bei gewöhnlicher Temperatur eine dunkelrothe Lösung, welche beim Sieden in eine schwarze übergeht. Ammoniak bringt darauf keine Wirkung hervor, so wie auch concentrirte Barytlösung.

Bei der Destillation mit Ätzkali scheidet sich Cuminaldehyd aus, während benzoësaures Kali entsteht. Hiervon überzeugte ich mich, indem ich das Aldehyd in eine Verbindung mit saurem schwefligsaurem Natron überführte. Die Analyse des aus dem benzoësauren Kali dargestellten Barytsalzes ergab folgende Zahlen:

0,480 Grm. des bei 110° C. getrockneten Salzes gaben: 0,294 Grm. schwefelsauren Baryt, welcher 40,20% Ätzbaryt entspricht. Der benzoësaure Baryt enthält nach der Berechnung 40,37% Ätzbaryt.

Auf frisch niedergeschlagenes Silberoxyd wirkt das Chlorcumol ähnlich dem Chlorbenzol, indem sich das entsprechende Aldehyd ausscheidet.

Bei der Einwirkung des Chlorcumols auf Natriumalkoholat und essigsaures Silberoxyd entstehen copulirte Verbindungen, welche denen des zweifach benzoësauren Cumols entsprechen.

(Aus dem Bulletin phys.-mathém. T. XVII N° 8.)

$\frac{25\text{ Juni}}{7\text{ Juli}}$ 1858.

Über die Produkte der Einwirkung der Salpetersäure auf die Phensäure; von J. FRITZSCHE.

(Fortsetzung.)

II. Isonitrophensäure.

Wasserstoffsalz. (Freie Säure). Der bei der Bereitung der Nitrophensäure im Destillationsgefässe bleibende Rückstand enthält, wie ich bereits angeführt habe, eine neue, nicht flüchtige kristallinische Säure, welche vollkommen dieselbe Zusammensetzung hat, wie die Nitrophensäure, und welche ich deshalb Isonitrophensäure nennen will. Sie bildet sich gleichzeitig mit der Nitrophensäure bei der ersten Einwirkung der Salpetersäure auf die Phensäurelösung, und man kann ihre Gegenwart bald nach dem ersten Aufkochen und dem Aufhören der ersten stürmischen Entwickelung rother Dämpfe nachweisen, wenn man die filtrirte Flüssigkeit mit einem grossen Überschusse von Ätznatronlauge versetzt, wodurch das in überschüssiger Ätznatronlauge schwerlösliche Natriumsalz der Isonitrophensäure kristallinisch gefällt wird. Will man aber zuerst die Nitrophensäure aus der Flüssigkeit abdestilliren, was jedenfalls vor-

theilhaft ist, und die Isonitrophensäure erst aus der rückständigen Flüssigkeit abscheiden, so hat man sich vor einem Überschusse von Salpetersäure zu hüten, weil ein solcher dabei die Isonitrophensäure ganz oder wenigstens theilweise in Binitrophensäure überführt. Die Gegenwart dieser letzteren erkennt man daran, dass die Flüssigkeit, wenn man sie nach dem Filtriren ungefähr 24 Stunden der Ruhe überlässt, farrenkrautartige, in Wasser sehr schwerlösliche Kristalle absetzt; gewöhnlich scheidet sich dabei auch eine ölartige Säure ab, welche erst nach längerem Aussetzen an die Luft theilweise durch Ausscheidung von Isonitrophensäurekristallen erstarrt. Um die Bildung der Binitrophensäure zu verhindern ist es daher zweckmässig, die für die Nitrophensäure angegebene Menge der Salpetersäure möglichst zu verringern, und um eine möglichst concentrirte Lösung der Isonitrophensäure als Rückstand zu erhalten ist es ferner gut, auch nur eine möglichst geringe Menge Wasser zur Auflösung der Phensäure anzuwenden. Als eine vortreffliche Vorschrift für die Bereitung der neuen Säure habe ich nun folgende Verhältnisse gefunden. Vier Theile Phensäure werden in 100 Theilen heissen Wassers gelöst, dieser Lösung 5 Theile rauchender Salpetersäure von 1,510 sp. Gew. zugesetzt, welche vorher mit 20 Theilen Wassers verdünnt worden sind, und nun ungefähr ein Drittheil oder die Hälfte des Gemenges abdestillirt. Dabei erhält man eine beträchtliche Menge Nitrophensäure und der Rückstand enthält keine Binitrophensäure, sondern besteht aus einem grösstentheils an den Wänden des Destillationsgefässes festsitzenden, dunkelbraunen, harzartigen Kör-

per, und aus einer brandgelben Lösung, welche beim Erkalten sich durch Ausscheidung von Öltröpfchen trübt, und vorzugsweise Isonitrophensäure enthält. Diese filtrirt man noch heiss und die harzartige Masse kocht man mit Wasser aus, wodurch man ihr noch eine nicht unbedeutende Menge Isonitrophensäure entzieht, welche man aus dieser Lösung ganz eben so wie aus jener Flüssigkeit abscheidet. Diese Flüssigkeit kann man nun unmitttelbar mit Ätznatronlauge versetzen, wodurch zuerst eine klare Lösung entsteht, durch einen hinreichenden Überschuss aber das Natriumsalz der Isonitrophensäure fast vollständig als gelbes Kristallpulver niedergeschlagen wird. Sobald ein weiterer Zusatz auch beim Erkälten keinen weiteren Niederschlag mehr hervorbringt, lässt man erkalten, und bringt dann das Ganze auf ein Filter, oder wenn dies wegen des grossen Ätznatrongehaltes nicht thunlich ist, auf einen mit grobgestossenem Glase halbgefüllten Trichter, wäscht das darauf zurückbleibende Kristallmehl mit etwas verdünnter Natronlauge aus, und reinigt es durch Umkristallisiren aus der möglichst kleinsten Menge kochenden Wassers. Beim Erkalten der kochend gesättigten Lösung erhält man eine reichliche Menge von Kristallen, welche entweder tafelförmig sind oder Prismen bilden, und welche man durch nochmaliges Auflösen und Behandeln mit Thierkohle noch weiter reinigen kann.

Statt des Ätznatrons kann man sich auch des Kochsalzes zur Fällung des Natriumsalzes bedienen. Man setzt dann der die Isonitrophensäure enthaltenden Flüssigkeit blos einen kleinen Überschuss an Natronlauge zu, lässt erkalten und löst nun bis zur Sättigung

Kochsalz darin auf, wodurch das Natriumsalz der Isonitrophensäure fast vollständig in feinen Kristallen niedergeschlagen wird.

Um aus dem Natriumsalze die Säure abzuscheiden bereitet man sich am besten eine bei der gewöhnlichen Temperatur gesättigte Lösung desselben in Wasser, erhitzt diese bis auf 40° C. ungefähr und setzt ihr so lange Chlorwasserstoffsäure hinzu, bis ihre gelbe Farbe gänzlich verschwunden ist; beim Erkalten wird die so erhaltene Flüssigkeit zuerst milchartig trübe durch Ausscheidung der Säure in kleinen ölartigen Tropfen, endlich aber erfüllt sie sich mit einer Menge feiner, farbloser, nadelförmiger Kristalle von Isonitrophensäure, welche man auf einem Filter sammelt, mit etwas möglichst kaltem Wasser abspühlt und zwischen Fliesspapier trocknet. Wendet man statt der erhitzten eine kalte Lösung des Natriumsalzes an, so entsteht im ersten Augenblicke eine milchige Trübung, bald aber bilden sich, gewöhnlich zuerst auf der Oberfläche, einzelne Kristallnadeln, und endlich erfüllt sich die ganze Flüssigkeit mit ihnen; durch starke Bewegung der Flüssigkeit kann man die Kristallbildung sehr beschleunigen, dann aber erhält man viel kleinere und feinere Kristalle. Durch Umkristallisiren aus Wasser kann man die so erhaltene Säure noch weiter reinigen, um aber dabei ein gleichförmiges Produkt zu erhalten, darf man die Auflösung nur bei + 40° C. anfertigen; bei höheren Temperaturen löst Wasser zwar bedeutend mehr Säure auf, allein da sie unter Wasser schon bei + 45 bis 50° C. schmilzt, so setzt sich alles, was sich oberhalb dieser Temperatur ausscheidet, in geschmolzenem Zustande ab, und

sammelt sich am Boden des Gefässes als ölartige Flüssigkeit an, von welcher gewöhnlich auch einzelne, Fettaugen gleich ausgebreitete Tropfen auf der Oberfläche schwimmend sich erhalten. Diese flüssige Säure ist aber gewöhnlich nicht farblos, sondern mehr oder weniger gelbröthlich gefärbt, und da sie diese Färbung auch beim Erstarren beibehält, so muss man sowohl beim Umkristallisiren als auch beim Ausscheiden der Säure aus ihren Salzen die Bildung der flüssigen Säure zu vermeiden suchen, wenn man sie nur in farblosen Nadeln erhalten will. Durch freiwilliges Verdampfen der ätherischen Lösung kann man die Isonitrophensäure aber auch in Kristallen erhalten, welche von den eben beschriebenen Nadeln wesentlich verschieden sind, ohne jedoch sich von diesen weder durch einen Wassergehalt, noch durch irgend eine sonstige Verschiedenheit in der Zusammensetzung zu unterscheiden. Die Säure ist in Äther ausserordentlich leicht löslich, und wenn ich diese Lösung in einem Cylinder mit hohen Wänden freiwillig verdampfen liess, erhielt ich Kristalle von 6 bis 8 Linien Länge und mehr als einer Linie im Durchmesser, welche stets da eine gelbröthliche Farbe besassen, wo sie dem Lichte ausgesetzt gewesen waren, aber vor diesem geschützt auch farblos erhalten werden können. Hr. v. Koksch arow hat durch später von ihm mitzutheilende Messungen gefunden, dass die Form dieser Kristalle zwar von der der farblosen Nadeln so verschieden ist, dass man sie ohne Kenntniss ihrer chemischen Identität unbedingt für eine andere halten würde, dass aber dennoch die beiden Formen nicht nur einem und demselben Kristallsysteme (dem monoklinoëdrischen)

angehören, sondern auch die Winkel ihrer Prismen nur eine Differenz von einem Grade zeigen, welche möglicherweise in, durch die Unvollkommenheit der Kristalle bedingten, Beobachtungsfehlern ihren Grund haben könne, und dass endlich auch die Axen der beiden, die Hauptverschiedenheit der Formen bildenden, Hemipyramiden in dem einfachen Verhältnisse von 1 zu 2 stehen. Demzufolge ist es nun zwar nicht sehr wahrscheinlich, dass die Isonitrophensäure dimorph sei, jedenfalls aber kristallisirt sie in zwei sehr leicht zu unterscheidenden Modificationen, welche ich der Bequemlichkeit wegen als farblose und gefärbte bezeichnen werde, dabei aber bemerke, dass die letztere Bezeichnung sich nur auf die Eigenschaft bezieht, durch die Einwirkung des Lichtes sich zu färben.

Die farblose Modification bildet sich vorzugsweise beim Kristallisiren aus wässrigen Lösungen, sowohl wenn man nach obigen Angaben verfährt, als auch beim freiwilligen Verdampfen von verdünnten Lösungen und Mutterlaugen. Aus letzteren erhielt ich jedoch zuweilen neben messbaren farblosen und beim Aussetzen an die Luft farblos bleibenden Kristallen auch einzelne auf ihnen aufsitzende Kristalle der gefärbten Modification, und an einem solchen, besonders gut ausgebildeten, messbaren Kristalle beobachtete Hr. v. Kokcharow zwei, an den aus ätherischer Lösung erhaltenen Kristallen fehlende, Flächen. In einer ziemlich viel freie Schwefelsäure enthaltenden Mutterlauge hatte sich bei längerem Stehen alle beim freiwilligen Verdampfen zuerst in farblosen Nadeln ausgeschiedene Säure in Kristalle der gefärbten Modifi-

cation umgewandelt, und überhaupt scheint die Gegenwart von Schwefelsäure der Bildung der Kristalle der gefärbten Modification günstig zu sein, denn beim Zersetzen von Lösungen isonitrophensaurer Salze durch einen Überschuss von ihr auf einer Glasplatte unter dem Mikroscope erhielt ich zuweilen unmittelbar ausser den gewöhnlich auftretenden Nadeln auch andere viel kürzere und dickere Kristalle, deren Form eine auffallende Ähnlichkeit mit den aus Äther erhaltenen Kristallen der gefärbten Modification hatte.

Die gefärbte Modification hat eine gelbröthliche Farbe oder nimmt wenigstens beim Liegen an der Luft eine solche oder eine dunklere an, welche letztere aber wahrscheinlich schon von einem Zersetzungsprodukte herrührt, weil dunkler gefärbte Kristalle beim Auflösen in Wasser einen kleinen gefärbten Rückstand lassen; sie ist gewöhnlich auf den ersten Blick von der farblosen zu unterscheiden, da ausser der Form auch ihr Glanz ein anderer und zwar mehr Fettglanz ist, während die farblose, namentlich wenn sie noch in der Flüssigkeit sich befindet, starken Demantglanz besitzt. Sie bildet sich vorzugsweise aus ätherischen Lösungen, allein durch schnelles Verdunsten solcher Lösungen, auf einem Uhrglase z. B. oder in einer flachen Schale, kann man auch Kristalle der farblosen Modification erhalten, welche gewöhnlich die Mitte des Gefässes einnehmen, während am Rande die sich beim Verdampfen hinaufziehende concentrirte Lösung allmälig zu verworrenen Kristallisationen der gefärbten Modification erstarrt.

In festem Zustande scheint die gefärbte Modification niemals in die farblose übergehen zu können, allein

durch Auflösen in Wasser geschieht dies mit Leichtigkeit und vollständig. Die farblose Modification geht aber auch in festem Zustande in die gefärbte über, und zwar habe ich darüber folgende Beobachtungen gemacht. Farblose, aus wässriger Lösung erhaltene Nadeln, welche, nachdem sie längere Zeit dem Lichte ausgesetzt gewesen waren, ihre Durchsichtigkeit verloren und eine röthliche Färbung angenommen hatten, liessen beim Zerdrücken unter dem Mikroscope deutlich erkennen, dass sie mit Beibehaltung ihrer äusseren Form in unzählige kleine Kristalle der gefärbten Modification umgewandelt worden waren. Auf gleiche Weise fanden sich auch einzelne der durch Verdampfen der ätherischen Lösung auf einem Uhrglase am Rande entstandenen farblosen Nadeln umgewandelt, nachdem sie einige Zeit dem Lichte ausgesetzt gewesen waren. Sehr feine, durch Pressen zwischen Fliesspapier in eine feste Masse zusammengedrückte farblose Kristalle, welche nach dem Trocknen zufällig mit Schwefelsäure leicht benetzt worden und eine Zeitlang dem Lichte ausgesetzt geblieben waren, hatten sich auf der dem Lichte zugekehrten Seite mit einem Überzuge der gefärbten Modification bedeckt, während dies auf der entgegengesetzten Seite nur in viel geringerem Maasse geschehen war. Zwischen vollkommen gleichförmigen, durch Eintrocknen eines Tropfens einer Mutterlauge von der Zersetzung des Natronsalzes durch Salzsäure auf einer Glasplatte erhaltenen Kristallen der farblosen Modification, welche der Einwirkung der directen Sonnenstrahlen ausgesetzt wurden, fanden sich am folgenden Tage einzelne gelbröthliche Kristalle der gefärbten Modification, und

endlich waren farblose Kristalle, welche durch Verdampfen eines Tropfens alkoholischer Lösung auf einer Glasplatte entstanden und dem directen Sonnenlichte ausgesetzt worden waren, schon am anderen Tage fast zur Hälfte in durchsichtige, flachausgebreitete Kristalle der gefärbten Modification übergegangen, welche vorzugsweise an der Peripherie der weitausgebreiteten Kristallisation sich gebildet hatten, und durch ihre Färbung auf den ersten Blick von dem Reste der farblosen Nadeln zu unterscheiden waren. Vergebens habe ich jedoch mich bemüht, durch weiteres Aussetzen an das Sonnenlicht auch den Rest der farblosen Nadeln umzuwandeln, und oft hat es mir nicht gelingen wollen, auch nur den kleinsten Anfang einer Umwandlung hervorzurufen; dann aber bemerkte ich gewöhnlich durch das Mikroscop eine mehr oder weniger tief eindringende Änderung in der Struktur der Nadeln, welche verschieden von der bereits oben erwähnten zu sein schien. Alle meine Beobachtungen zusammengenommen glaube ich annehmen zu müssen, dass die farblose Modification wenigstens auf zweierlei Weise in die gefärbte übergehen kann, durch allmäliges Annehmen der flüssigen Form und langsames Wiedererstarren zu grösseren Kristallen, und durch directe Umwandlung der einen festen Form in die andere ohne Verflüssigung; jedenfalls aber bedarf dieser Gegenstand noch eines weiteren Studiums.

In Alcohol ist die Isonitrophensäure ungemein leicht löslich, und eine sehr kleine Menge davon ist hinreichend um einen grossen Haufen nadelförmiger Kristalle in eine ölartige Auflösung zu verwandeln, wobei eine bedeutende Wärmeabsorption stattfindet. Beim Ver-

dampfen dieser Auflösung auf einem Uhrglase scheidet sich die Säure in Kristallen der farblosen Modification aus, von denen mit der Zeit bald mehr, bald weniger, in die gefärbte übergehen. Setzt man der concentrirten alcoholischen Lösung tropfenweise Wasser hinzu, so wird sie milchig, indem kleine Tröpfchen flüssiger Säure ausgeschieden werden, welche sich am Boden des Gefässes als ölartige Flüssigkeit ansammeln. Hat man nur wenig Wasser zugesetzt, so kann sich die flüssige Säure, wenn man sie unter der weingeisthaltigen Flüssigkeit stehen lässt, lange in diesem Zustande erhalten; ich sah oft erst nach mehreren Tagen einzelne grössere Kristalle darin sich bilden und nur allmälig ihre ganze Masse in eine einzige Gruppe grosser Kristalle übergehen, welche der gefärbten Modification angehörten und die grösste Ähnlichkeit mit den aus ätherischer Lösung erhaltenen zeigten. Setzt man der alcoholischen Lösung mehr Wasser hinzu als zur Ausscheidung der flüssigen Säure erforderlich ist, so wandelt sich diese schneller in Kristalle um, namentlich wenn das Gemenge durch Schütteln bewegt wird; ich erhielt dann je nach der Menge des zugesetzten Wassers und der Concentration der Auflösung entweder ein Gemenge von Kristallen beider Modificationen, oder nur farblose nadelförmige Kristalle, welche letztere sich vorzugsweise aus der über der flüssigen Säure befindlichen wässrig-weingeistigen Lösung ausschieden.

Die Isonitrophensäure zeigt einen verschiedenen Schmelzpunkt, je nachdem man sie entweder in trocknem Zustande oder unter Wasser der Einwirkung der Wärme aussetzt. Der Schmelzpunkt der trocknen

Säure liegt ungefähr bei + 110° C., während sie unter Wasser schon zwischen + 40 bis 50° C. schmilzt, und, einmal geschmolzen, auch bei bedeutend niedrigeren Temperaturen noch flüssig sich erhalten kann.

Erhitzt man die trockne Isonitrophensäure über ihren Schmelzpunkt hinaus, so fängt sie endlich an zu kochen und destillirt grösstentheils unzersetzt über. Sie verflüchtigt sich aber auch bei einer viel niedrigeren Temperatur und zwar noch weit unterhalb ihres Schmelzpunktes, wie ich dies beim Abdampfen ihrer, behufs der Analyse durch Chlorwasserstoffsäure zersetzten, Salze zu beobachten Gelegenheit hatte; gegen das Ende des Trocknens nämlich, wenn auf einer über die Abdampfschale gelegten Glasplatte schon keine Wasserdämpfe mehr sich condensirten, erschienen auf derselben allmälig eisblumenartige Kristallisationen von Isonitrophensäure, und man darf daher dieses Trocknen nur bei einer sehr wenig gesteigerten Temperatur vornehmen, wenn man keinen Verlust erleiden will. Auch mit den Wasserdämpfen verflüchtigen sich beim Kochen kleine Mengen von Isonitrophensäure, welche bedeutender werden, wenn die Flüssigkeit durch einen starken Salzgehalt einen höheren Kochpunkt besitzt.

Die Isonitrophensäure ist geruchlos; in fester Form auf die Zunge gebracht hat sie anfangs einen süsslichen Geschmack, der aber bald durch einen brennenden ersetzt wird. Den Speichel färbt sie intensiv gelb.

Bei der Analyse gab die Isonitrophensäure ganz dieselben Resultate wie die Nitrophensäure. Von 0,495 Grm. aus wässriger Lösung in farblosen Nadeln kri-

stallisirter Säure wurde erhalten: Kohlensäure 0,938 Grm. im Kaliapparate und 0,003 im Kalirohre, also im Ganzen 0,941 Grm., welche 0,2566389 Grm. oder 51,84 p. C. Kohlenstoff entsprechen; und Wasser 0,158 Grm., welche 0,017555 Grm. oder 3,55 p. C. Wasserstoff entsprechen.

		In 100 Theilen		
		berechnet	gefund.	Nitrophensäure gefunden
C^{12}	900,00.	51,80.	51,84.	51,87.
H^5	62,50.	3,60.	3,55.	3,66.
N	175,06.	10,07.		
O^6	600,00.	34,53.		
	1737,56.	100,00.		

Die durch diese Analyse bewiesene Gleichheit der Zusammensetzung der beiden Säuren habe ich ausserdem noch durch die Analyse eines Silbersalzes bestätigt, welche ich bei diesem anführen werde.

Durch Vereinigung mit den Basen giebt die Isonitrophensäure zwei Reihen von Salzen, neutrale und saure, dennoch aber ist sie nur als eine einbasische Säure zu betrachten, denn sie besitzt nur ein Äthylsalz. Die neutralen Salze sind in wasserhaltigem Zustande meist gelb oder braungelb, in wasserfreiem Zustande aber meist ziegelroth; eines der Silbersalze zeichnet sich durch eine prachtvolle Purpurfarbe aus. Den sauren Salzen kann durch Behandlung mit Äther das zweite Äquivalent Säure vollkommen entzogen werden. Die Isonitrophensäure ist aber nur eine schwache Säure, welche zwar aus den kohlensauren Salzen der Alkalimetalle (und aus *Magnesia alba*) die Kohlensäure auszutreiben vermag, kohlensaure Erdsalze aber selbst beim Kochen wenig oder gar nicht angreift.

Ammoniumsalze. Das neutrale sowohl als das saure Salz kristallisiren in brandgelben Nadeln. Das neutrale Salz erhält man durch Auflösen der Säure mit Hilfe von Wärme in überschüssigem wässrigen Ätzammoniak, und das saure Salz durch vorsichtigen Zusatz von Essigsäure zu einer in der Kälte gesättigten Auflösung des neutralen. Beim Erhitzen schmelzen beide Salze und geben ihr Ammoniak allmälig vollständig ab.

Kaliumsalze. 1. Neutrales Salz. Die Isonitrophensäure löst sich in sehr verdünnter Kalilauge sehr leicht auf, durch einen Überschuss von Ätzkali aber schlägt sich aus dieser Lösung ein goldgelbes Salz in mikroscopischen, aus verworrenen Blättern zusammengesetzten Kristallgruppen nieder. Löst man das von der alkalischen Lösung abfiltrirte Salz in wenig heissen Wassers, so sondert sich aus dieser Lösung beim Erkalten das neutrale Salz sehr allmälig in goldgelben, aus verworrenen Kristallen zusammengesetzten Krusten ab. 0,256 Grm. dieses lufttrockenen Salzes verloren beim Erhitzen bis + 130° C. 0,043 Grm. oder 16,79 p. C. Wasser, 4 Äquivalente entsprechen aber 16,89 p. C. Dabei hatte sich die Farbe des Salzes von dem *orangé-jaune* 5 des ersten chromatischen Kreises von Chevreul*) in das *orangé-jaune* 2 verändert, beim Liegen an der Luft nahm es aber seine frühere Farbe wieder an, und erlangte dabei durch Anziehen von Wasser auch genau sein früheres Gewicht wieder.

*) Cercles chromatiques de M. E. Chevreul, réproduits au moyen de la chromocalcographie par R. A. Digeon. Paris, rue Galande N° 65. 1855.

		In 100 Theilen berechnet	gefunden
1 Äquiv. Isonitrophensäure — H =	1725.06.	64,745.	83,21.
1 » Kalium	489.30.	18,365.	
4 » Wasser	450,00.	16,890.	16,79.
	2664,36.	100,000.	100,00.

2. Saures Salz. Setzt man zu einer kalten, concentrirten Lösung des neutralen Salzes, z. B. zur Mutterlauge vom Umkristallisiren desselben, vorsichtig Essigsäure hinzu, so scheiden sich nach einiger Zeit prismatische Kristalle des sauren Salzes aus. In grösseren Kristallen kann man es erhalten, wenn man gleiche Äquivalente neutralen Salzes und freier Säure zusammen in einer hinreichenden Menge Wassers auflöst und die Auflösung der freiwilligen Verdunstung überlässt. Aus seiner wässrigen Lösung wird dieses Salz durch andere Salze, z. B. essigsaures Kali, Chlorkalium und Salpeter, kristallinisch gefällt, wobei zuerst eine durch Ausscheidung ölartiger Tropfen von wahrscheinlich freier Säure bewirkte Trübung entsteht. Das Salz ist wasserhaltig und zwar scheint es 4 Äquivalente Wasser zu enthalten, denn ich erhielt beim Erhitzen einen Verlust von 10,42 p. C., während 4 Äquivalente 10,22 p. C. verlangen. Der Punkt, bei welchem das Wasser weggeht, liegt aber demjenigen nahe, bei welchem auch freie Säure aus dem Salze sich zu verflüchtigen anfängt, und deshalb ist es kaum möglich, ganz scharfe Resultate zu erhalten.

Natriumsalze. 1. Neutrales Salz. Die Darstellung dieses Salzes ist bereits ausführlich bei der Darstellung der Säure angegeben worden; über seine Kristallform wird Hr. v. Kokscharow nächstens Mittheilungen machen. Das aus der wässrigen Lösung

bei der gewöhnlichen Temperatur angeschossene Salz ist wasserhaltig und hat eine gelbbraune Farbe; beim Liegen an der Luft verliert es aber seine Durchsichtigkeit und seine Farbe ändert sich durch Verlust von Kristallwasser ziemlich schnell in eine rein gelbe um. Erhitzt man das so bei der gewöhnlichen Temperatur verwitterte Salz bis + 110° C., so verliert es genau noch eben so viel Wasser als vorher, und nimmt dabei eine ziegelrothe Farbe an (*rouge-orangé* 5 des ersten Chevreul'schen Kreises); beim Stehen an der Luft aber zieht dieses wasserfreie rothe Salz wieder genau so viel Wasser an, als es durch das Erhitzen verloren hatte, und seine Farbe geht dabei wieder in das frühere Gelb über. 1,323 Grm. kristallisirten Salzes, welches durch Pressen und Liegen zwischen Fliesspapier möglichst von aller anhängenden Mutterlauge befreit worden war, verlor beim Erhitzen 0,402 Grm. oder 30,38 p. C. Wasser. Nach 24stündigem Stehen wog das Salz wieder 1,118 Grm. und hatte also 0,197 Grm. oder 14,88 p. C. wieder angezogen. Diese 1,118 Grm. verloren beim abermaligen Erhitzen (bis + 140° C.) wiederum 0,203 Grm. Wasser, was 15,34 p. C. von den angewendeten 1,323 Grm des kristallisirten, oder 18,15 p. C. von den 1,118 Grm. des verwitterten Salzes beträgt. Demzufolge enthält. wie die nachstehende Berechnung zeigt, das kristallisirte Salz 8, das verwitterte aber 4 Äquivalente Wasser.

				In 100 Theilen. berechnet	gefunden
1 Äquiv.	Isonitrophensäure — H =	1725,06.			
1 »	Natrium.....	289,73.			
1 Äquiv.	wasserfreies Natriumsalz	2014,79.		81,74.	81,85.
4 »	Wasser.....	450,00.		18,26.	18,15.
		2464,79.		100,00.	100,00.
1 Äquiv.	wasserfreies Salz.....	2014,79.		69,12.	69,62.
8 »	Wasser.....	900,00.		30,88.	30,38
		2914,79.		100,00.	100,00.

Wasser löst 4,5 p. C. des wasserfreien, oder 6,5 p. C. des kristallisirten Salzes auf, Zahlen, zu welchen ich durch Eindampfen der Mutterlauge vom Umkristallisiren des reinen Salzes gelangt bin.

2. Saures Salz. Versetzt man eine bei der gewöhnlichen Temperatur gesättigte Lösung des neutralen Salzes unter Umrühren tropfenweise mit Essigsäure, so erfolgt bald eine reichliche Ausscheidung prismatischer Kristalle des sauren Salzes; durch Abfiltriren und Umkristallisiren aus Wasser, worin es bedeutend weniger löslich ist als das neutrale, erhält man es in schönen feinen Prismen von orangegelber Farbe (*orangé-jaune* 1 ungefähr). Das Salz ist wasserhaltig, und zur Ausmittelung der Menge desselben habe ich es auf folgende Weise behandelt. 0,546 Grm. wurden auf einem gewogenen Filter so lange mit Äther ausgezogen, als dieser beim Verdampfen noch einen Rückstand gab, und auf diese Weise durch Verdampfen der ätherischen Lösung 0,224 Grm. oder 41,03 p. C. trockner kristallisirter Säure erhalten. Der auf dem Filter bei + 140° C. getrocknete Rückstand betrug 0,261 Grm. oder 47,80 p. C. an wasserfreiem, neutralem Salze, und der Verlust an Wasser betrug also 0,061 Grm. oder 11,17 p. C. Bei einer zweiten Ana-

lyse erhielt ich von 0,420 Grm. 0,175 Grm. oder 41,66 p. C. Säure, 0,200 Grm. oder 47,62 p. C. wasserfreies Salz und als Verlust 0,045 Grm. oder 10,72 p. C. Wasser. Die Mengen des Wassers entsprechen aber, wie die Berechnung zeigt, sehr nahe 4 Äquivalenten, und auch die erhaltenen Mengen des neutralen Salzes und der Säure stimmen hinreichend genau mit dieser Berechnung.

			In 100 Theilen		
			berechnet	gefunden	
1 Äquiv	neutrales Natriumsalz	2014,79.	47,94.	47,80.	47.62.
1 »	Isonitrophensäure...	1737,56.	41,35.	41,03.	41,66.
4 »	Wasser.....	450,00.	10,71.	11,17.	10,72.
		4202,35.	100,00.	100,00.	100,00.

Bariumsalze. 1. Neutrales Salz. Durch Vermischen heisser Lösungen von Chlorbarium und neutralem Natriumsalz erhielt ich beim Erkalten dieses Salz in 1—2 Linien grossen zusammengruppirten rhombischen Tafeln von braungelber Farbe; wendet man kalte und so verdünnte Lösungen an, dass sie beim Zusammenbringen klar bleiben, so erhält man es nach einiger Zeit oder beim freiwilligen Verdampfen in einzelnen gutausgebildeten rhombischen, durch Combination eines monoklinoëdrischen Prismas mit der basischen Endfläche gebildeten Kristallen. Es ist wasserhaltig und giebt schon bei der gewöhnlichen Temperatur einen Theil seines Kristallwassers ab, jedoch bedeutend langsamer als dies beim neutralen Natriumsalze der Fall ist. Beim Erhitzen bis + 120° C. verloren 0,590 Grm. des Salzes 0,153 Grm. oder 25,93 p. C. Wasser; durch mehrtägiges Liegen an der Luft hatte eine andere Quantität nahe an 12 p. C. Verlust erlitten und es scheint also auch dieses Salz,

gleich dem Natriumsalze, die Hälfte seines Kristallwassers schon bei der gewöhnlichen, die andere Hälfte aber nur in höherer Temperatur abgeben zu können. Das bei + 120° getrocknete, wasserfreie Salz hatte durch 24stündiges Liegen an der Luft sein Gewicht nicht vergrössert.

			In 100 Theilen berechnet	gefunden
1 Äquiv.	Isonitrophensäure — H =	1725,06.	49,54.	74,07.
1 »	Barium	856,77.	24,61.	
8 »	Wasser	900,00.	25,85.	25,93.
		3481,83.	100,00.	100,00.

2. Saures Salz. Dieses Salz habe ich durch Auflösen gleicher Äquivalente neutralen Salzes und freier Säure in Wasser und freiwilliges Verdampfen der Lösung in gut ausgebildeten Kristallen erhalten, welche, wie die Analyse gezeigt hat, 4 Äquivalente Kristallwasser enthalten. 0,516 Grm. desselben wurden durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt, die Flüssigkeit zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Äther ausgezogen, wobei nach gelindem Glühen 0,140 Grm. wasserfreies Chlorbarium zurückblieb; dieses entspricht 0,0922642 Grm. oder 17,94 p. C. Barium. Durch Verdampfen der ätherischen Lösung wurden 0,374 Grm. Isonitrophensäure erhalten, welche nach Abzug des in dem Salze durch Barium ersetzten Wasserstoffs 72,71 p. C. betragen: eine Menge, welche etwas zu klein ausfallen musste, da sich beim Erhitzen des Chlorbariums noch eine geringe Menge Säure verflüchtigte. Als Verlust wurden also 9,85 p. C. Wasser erhalten, dessen Menge aus dem ebenangeführten Grunde etwas zu hoch ausgefallen sein musste.

			In 100 Theilen berechnet	gefunden
2 Äquiv.	Isonitrophensäure — H	= 3462,62.	72,60.	72,21.
1 »	Barium.....	856,77.	17,96.	17,94.
4 »	Wasser.....	450,00.	9,44.	9,85.
		4769,39.	100,00.	100,00.

Strontiumsalze. 1. Neutrales Salz. Auf gleiche Weise wie das Bariumsalz dargestellt, bildet es gelbe nadelförmige, luftbeständige Prismen, welche beim Erhitzen durch Wasserverlust undurchsichtig werden. 0,441 Grm. davon hatten bei + 180° C. 0,113 Grm. oder 25,64 p. C. Wasser verloren, und das so getrocknete Salz zeigte nach 24stündigem Liegen an der Luft keine Gewichtsvermehrung. Da dies genau 7 Äquivalente Wasser beträgt, so habe ich auch noch den Strontiumgehalt ausgemittelt, und dabei von 0,500 Grm. des wasserhaltigen Salzes 0,188 Grm. schwefelsaures Strontium erhalten, welche 0,0895 Grm. oder 17,90 p. C. Strontium entsprechen. Da nun auch diese Zahl fast genau mit der Berechnung eines 7 Äquivalente Kristallwasser enthaltenden Salzes übereinstimmt, so muss das Salz in der That 7 Äquivalente Kristallwasser enthalten.

			In 100 Theilen berechnet	gefunden	
1 Äqu.	Isonitrophensäure — H	= 1725,06.	56,40.		74,36.
1 »	Strontium	545,93.	17,85.	17,90.	
7 »	Wasser	787,50.	25,75.		25,64.
		3058,49.	100,00.		100,00.

2. Saures Salz. Auf die beim Bariumsalze angegebene Weise kann man auch ein saures Strontiumsalz erhalten, welches in hellgelben Prismen kristallisirt.

Calciumsalze. 1. Neutrales Salz. Auf gleiche Weise wie das Bariumsalz dargestellt, bildet es gelbe

Nadeln, welche 4 Äquivalente Kristallwasser enthalten. 0,460 Grm. lufttrockner Kristalle wurden bis + 170° C. erhitzt, und verloren dabei 0,083 Grm. oder 18,04 p. C. Kristallwasser.

		In 100 Theilen berechnet	gefunden
1 Äquiv. Isonitrophensäure — H =	1725,06.	71,09.	81,96.
1 » Calcium.....	251, 5.	10.37.	
4 » Wasser.....	450,00.	18,54.	18,04.
	2426,71.	100,00.	100,00.

2. Saures Salz. Aus einer heissbereiteten wässrigen Lösung von gleichen Äquivalenten neutralen Salzes und freier Säure schossen beim Erkalten feine, kurze und flache Prismen des sauren Salzes an. 0,480 Grm. desselben verloren beim Trocknen bis + 110° C. 0,094 Grm. oder 19,58 p. C. Kristallwasser; ferner gaben 0,650 Grm. des wasserhaltigen Salzes nach dem Behandeln mit Schwefelsäure 0,122 Grm. geglühten Gyps, welcher 0,03602 Grm. oder 5,54 p. C. Calcium entsprechen, und demzufolge enthält das Salz 8 Äquivalente Wasser.

		In 100 Theilen berechnet		gefunden
2 Äqu. Isonitrophensäure — H =	3462,62.	75,042.		80,42.
1 » Calcium	251,65.	5,454.	5,54.	
8 » Wasser.....	900,00.	19.504.		19,58.
	4614,27.	100,000.		100,00.

Magnesiumsalz. Das neutrale Salz kann man sowohl durch Zusammenmischen heisser Lösungen des Natriumsalzes und schwefelsaurer Magnesia, als auch durch Kochen von Isonitrophensäure mit einem Überschusse von *Magnesia alba* darstellen. Nach der ersten Methode erhielt ich das Salz beim Erkalten der Lösung in flachen, mehrere Linien langen und bis

eine Linie breiten Prismen, und in eben solchen Kristallen schoss es auch beim Erkalten der nach der zweiten Methode erhaltenen, durch Eindampfen concentrirten Lösung an; beim freiwilligen Verdampfen der letzteren Lösung aber in hochwandigen Gefässen erhielt ich es in tafelförmigen Kristallen. Das auf die eine oder die andere Weise erhaltene Salz hat eine gleiche Zusammensetzung, und enthält, wie die Analyse ergeben hat, 8 Äquivalente Kristallwasser. 0,270 desselben gaben beim Erhitzen bis zu + 120° C. 0,087 Grm. oder 32,22 p. C. Wasser ab; und ferner gaben 0,200 Grm. des wasserhaltigen Salzes nach dem Behandeln mit Schwefelsäure 0,052 Grm. wasserfreier schwefelsaurer Magnesia, welche 0,01064 Grm. oder 5,32 p. C. Magnesium entsprechen. Bei einer zweiten Bestimmung des Magnesiums wurden von 0,437 Grm. wasserhaltigen Salzes 0,119 Grm. wasserfreier schwefelsaurer Magnesia erhalten, welche 0,02434 Grm. oder 5,57 p. C. Magnesium entsprechen.

			In 100 Theilen			
			berechnet		gefunden	
1 Aquiv.	Isonitrophensäure — H =	1725,06.	62,06.			
1 »	Magnesium.....	154,50.	5,56.	5,32.	5,57.	
8 »	Wasser.....	900,00.	32,38.	32,22.		
		2779,56.	100,00.			

Ein saures Salz darzustellen hat mir nicht gelingen wollen; beim Verdampfen einer aus gleichen Äquivalenten neutralen Salzes und freier Säure angefertigten Lösung erhielt ich jederzeit nur neutrales Salz und freie Säure nebeneinander kristallisirt.

Zinksalz. Lösungen isonitrophensaurer Salze geben mit Lösungen von Zinksalzen einen hellgelben

Niederschlag, und aus der Flüssigkeit kristallisirt beim Abdampfen Isonitrophensäure. Der Niederschlag, welcher also ein basisches Salz ist, löst sich in Ätzammoniak mit gelber Farbe, allein ich konnte aus dieser Lösung kein zur Analyse geeignetes Produkt erhalten.

Kupfersalz. Lösungen isonitrophensaurer Salze geben mit Lösungen von Kupfersalzen Niederschläge von basischen Salzen, und die Flüssigkeit enthält freie Isonitrophensäure. Bei Anwendung von schwefelsaurem Kupfer erhielt ich durch Kochen einen blauen Niederschlag, in welchem durch Auflösen in Salzsäure die Gegenwart von Isonitrophensäure nachgewiesen werden konnte. Durch Vermischen heisser Lösungen des Natriumsalzes und essigsauren Kupfers aber entstand ein grüngelber flockiger Niederschlag, dessen ammoniakalische Lösung beim Verdampfen unter dem Mikroscope die Bildung gelber Kristalle eines Kupfersalzes erkennen liess.

Bleisalze. Ein neutrales Bleisalz darzustellen ist mir nicht gelungen, dagegen aber habe ich die Existenz eines basischen und eines sauren Salzes ausser Zweifel gesetzt.

Das basische Salz erhält man, wenn man in eine kochende Lösung von neutralem essigsaurem Blei tropfenweise eine Lösung des isonitrophensauren Natriumsalzes einträgt; dabei bildet sich ein im ersten Augenblicke flockiger, orangefarbener Niederschlag, dieser wird aber sehr bald körnig-kristallinisch und durch das Mikroscop erkennt man, dass er gänzlich aus sechsseitigen Tafeln besteht. Wenn man die Lö-

sungen kalt zusammenmischt, aber unmittelbar nachher das Gemisch zum Kochen erhitzt, so geht der anfangs flockige orangefarbene Niederschlag ebenfalls in tafelförmige Kristalle über; überlässt man aber die kalt zusammengemischten Flüssigkeiten der Ruhe, so nimmt der Niederschlag zwar nach einiger Zeit ebenfalls eine kristallinische Struktur an, allein ich fand dann die Form der Kristalle nicht so charakteristisch verschieden von dem unten zu beschreibenden sauren Salze, und habe sie daher auch nicht der Analyse unterworfen. 0,534 Grm. bei + 120° C. getrockneter, gut ausgebildeter tafelförmiger Kristalle, durch Eintragen der Lösung des Natriumsalzes in eine kochende Bleizuckerlösung erhalten, wurden mit Chlorwasserstoffsäure übergossen und das Gemenge nach vollständiger Zersetzung bei gelinder Wärme zur Trockne verdampft. Aus dem trocknen Rückstande wurde durch Äther die Isonitrophensäure ausgezogen, und auf diese Weise als Rückstand 0,405 Grm. Chlorblei erhalten, welche 0,3017 Grm. oder 56,50 p. C. Blei entsprechen; durch Verdunsten der ätherischen Lösung wurden 0,222 Grm. Isonitrophensäure erhalten, welche nach Abzug des in dem Salze durch Blei ersetzten Wasserstoffs 0,2204 Grm. oder 41,27 p. C. entsprechen. Diese Zahlen stimmen nun hinreichend mit der Berechnung eines Salzes, welches auf 3 Äquivalente neutralen Bleisalzes 2 Äquivalente Bleioxyd enthält.

				In 100 Theilen berechnet	gefunden
8	Äquiv.	Isonitrophensäure — 3H	= 5175,18.	41,91.	41,27.
5	»	Blei	6973,20.	56,47.	56,50.
2	»	Sauerstoff	200,00.	1,62.	
			12348,38.	100,00.	

Das saure Salz, welches aber keinesweges ein zweifachsaures ist, sondern auf 4 Äquivalente Blei 5 Äquivalente Isonitrophensäure enthält, bildet sich, wenn man in einer heissen Lösung von neutralem essigsaurem Blei freie Isonitrophensäure auflöst und die Flüssigkeit erkalten lässt, wobei es sich in hellgelben, nadelförmigen Prismen ausscheidet. Dieselbe Verbindung bildet sich, wenn man freie Isonitrophensäure in Kristallen in eine kalte Lösung von neutralem essigsaurem Blei legt; unter dem Mikroscope sieht man dann sehr bald die Kristalle der Säure sich mit gelben Nadeln besetzen, und allmälig löst sich die Säure auf, an ihrer Stelle ein unregelmässiges Haufwerk von nadelförmigen Kristallen des Bleisalzes zurücklassend. Setzt man einer kalten Lösung von salpetersaurem Blei tropfenweise eine Lösung eines isonitrophensauren Salzes hinzu, so entsteht im ersten Augenblicke ein gelber flockiger Niederschlag, welcher sich aber sehr schnell in einen fast farblosen körnigen von basisch-salpetersaurem Blei umwandelt; endlich aber erreicht man einen Punkt, wo der Niederschlag gelb bleibt, und wenn man nun die Flüssigkeit vom Niederschlage abfiltrirt und ihr von neuem isonitrophensaures Salz zusetzt, so entsteht ein bleibend gelber Niederschlag, welcher anfangs flockig ist, sehr bald aber in höchst feine Kristallnadeln des sauren Salzes sich umwandelt. Setzt man umgekehrt der Lösung des isonitrophensauren Salzes tropfenweise eine Lösung von salpetersaurem Blei hinzu, so entsteht gleich anfangs ein flockiger, gelber, seine Farbe nicht verändernder Niederschlag, welcher nach einiger Zeit in ein kristallinisches Gemenge von basisch-salpetersau-

rem und nadelförmigem isonitrophensaurem Blei zerfällt. Heisse Lösungen bleiben beim Zusammenmischen klar, und setzen erst beim Erkalten die beiden Salze kristallinisch ab. Dieses saure Salz kann umkristallisirt werden, und ein solches umkristallisirtes, aus neutralem essigsaurem Blei und freier Säure dargestelltes Präparat habe ich zur Analyse angewendet, welche ich auf die beim basischen Salze angegebene Weise ausgeführt habe. Von 0,283 Grm. erhielt ich 0,149 Grm. Chlorblei, welche 0,111 Grm. oder 39,22 p. C. Blei entsprechen; und ferner wurden 0,173 Grm. Isonitrophensäure erhalten, welche nach Abzug des Wasserstoffs 0,172 Grm. oder 60,77 p. C. entsprechen.

			In 100 Theilen berechnet	gefunden
5 Äquiv. Isonitrophensäure	— 4 H =	8637,80.	60,76.	60,77.
4 » Blei.....		5578,56.	39,24.	39,22.
		14216,36.	100,00.	

Silbersalze. Die Niederschläge, welche Lösungen isonitrophensaurer Salze mit Silberlösungen hervorbringen, sind verschieden je nach der Constitution der Salze, der Concentration der Lösungen, nach den gegenseitigen Mengenverhältnissen der beiden Lösungen, nach ihrer Temperatur und nach der Art ihres Zusammenbringens.

Setzt man zu einer kalten Lösung des neutralen oder auch einen kleinen Überschuss von Basis enthaltenden Ammoniumsalzes unter fortwährendem Umrühren tropfenweise eine Lösung von salpetersaurem Silber hinzu, so entsteht zwar im ersten Augenblicke eine milchige Trübung und ein rother Niederschlag, allein die Flüssigkeit wird augenblicklich wieder klar, und erst nach längerem Zusetzen scheidet sich als

bleibender Niederschlag ein hellgelbes kristallinisches Pulver aus, welches ein isonitrophensaures Doppelsalz von Silber und Ammonium ist. Setzt man umgekehrt die Lösung des Ammoniumsalzes tropfenweise zur Silberlösung hinzu, so entsteht augenblicklich ein bleibender, voluminöser, scharlachrother Niederschlag von isonitrophensaurem Silber, welchen man unter dem Mikroscope als aus sehr feinen, verworren zusammengruppirten Nadeln bestehend erkennt. Filtrirt man diesen Niederschlag augenblicklich von der Flüssigkeit ab, und presst ihn zwischen Fliesspapier, so erhält sich seine scharlachrothe Farbe; lässt man ihn aber in der Flüssigkeit, so verändert er sich sehr bald unter sehr bedeutender Verminderung seines Volumens, und unter dem Mikroscope sieht man, dass er sich allmälig in viel grössere, tief orangegelbe Prismen umwandelt, welche sich nun nicht weiter verändern und das neutrale Salz sind. Ob der scharlachrothe Niederschlag eine von diesem verschiedene Zusammensetzung hat, habe ich nicht ausmitteln können, weil es mir nicht gelang, ihn in hinreichend reinem Zustande zu erhalten.

Bringt man heisse Lösungen zusammen, so scheidet sich bei einem Überschusse des Silbersalzes ein prachtvoll purpurfarbenes, in Nadeln kristallisirtes Produkt beim Erkalten aus, und dieses ist ein saures Salz, aber nicht das zweifach saure, sondern eine Verbindung von 5 Äquivalenten Silber mit 6 Äquivalenten Isonitrophensäure. Dieses Salz bildet sich gleichfalls vorzugsweise, wenn man Lösungen neutraler isonitrophensaurer Salze mit alkalischer Basis kochend in eine kochende Silberlösung einträgt, wobei eine starke Trü-

bung durch Ausscheidung von Silber stattfindet, und nun nach dem Filtriren beim Abkühlen das purpurrothe Salz anschiesst; man darf aber, um diese Verbindung rein zu erhalten, sie nur so kurze Zeit als möglich mit der Flüssigkeit in Berührung lassen, weil sie sonst leicht, wenigstens theilweise, in das neutrale Salz übergeht. Dieses letztere erhält man jederzeit, wenn man eine kalte oder nur wenig erwärmte Lösung des neutralen Natriumsalzes in eine Silberlösung einträgt, wobei immer zuerst der obenerwähnte scharlachrothe Niederschlag, und erst später die orangefarbenen Prismen entstehen, von welchen man etwa noch nicht umgewandelte scharlachrothe Nadeln gewöhnlich leicht abschlämmen kann.

Das purpurfarbene Salz erhielt ich ferner, als ich eine concentrirte, ungefähr bis + 50° C. erwärmte Lösung des zweifach isonitrophensauren Natriumsalzes mit einem Überschusse einer concentrirten Silberlösung versetzte, wobei es sich in fächerförmig gruppirten Nadeln ausschied. Die unmittelbar von diesem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit setzte beim theilweisen Erkalten noch mehr von derselben Verbindung in feurig-purpurfarbenen Nadeln ab (*violet-rouge* 2 bis 3 des ersten Chevreul'schen Kreises), welche ich zur Analyse benutzte; bei noch weiterem Erkalten der Mutterlauge schieden sich zwar nochmals purpurfarbene Nadeln aus, allein als diese bis zum völligen Erkalten in der Flüssigkeit blieben, verschwanden sie allmälig und es bildeten sich gelbgrüne, parallelepipedische Blätter, welche sich bei der Analyse als das zweifach saure Salz auswiesen. Dieses nun ist in seiner gelbgrünen, wasserhaltigen Form sehr

wenig beständig, denn es nimmt beim Liegen an der Luft, selbst wenn es zwischen Papier mit einer Last beschwert aufbewahrt wird, sehr bald eine scharlachrothe Farbe an, wobei ich gewöhnlich die Kristalle aneinandergebacken fand. Die Menge des bei dieser Umwandlung weggehenden Wassers habe ich mit Sicherheit nicht bestimmen können und muss die Ausmittelung dieses so wie noch mancher anderer, die Silbersalze betreffender Punkte auf eine spätere Wiederaufnahme dieser Untersuchungen verschieben. Jetzt will ich nur noch anführen, dass man durch Auflösen der Silbersalze in Ammoniak ein Argentammoniumsalz in ziemlich grossen Kristallen erhalten kann; da ich dieses Salz aber bisher nur zufällig erhielt, so kann ich keine genauere Angabe über seine Bereitung machen. Bei der Analyse hat sich dasselbe als ein Doppelsalz von isonitrophensaurem Ammonium und isonitrophensaurem Argentammonium ergeben, denn ich fand darin 25,42 p. C. Silber und 8,80 p. C. Ammonium, während die Berechnung 25,77 p. C. Silber und 8,59 p. C. Ammonium verlangt.

Bei der Analyse haben mir die drei obenbeschriebenen Silbersalze folgende Resultate gegeben:

1. Neutrales Salz. 1,086 Grm. lufttrocknen Salzes in orangefarbenen, ungefähr 1 Linie langen Prismen verloren beim Trocknen bei + 110° C. 0,074 Grm. oder 6,81 p. C. Kristallwasser, wobei seine Farbe dunkler wurde. 1,010 dieses getrockneten Salzes wurden der Elementaranalyse unterworfen und gaben dabei: Kohlensäure 1,081 Grm. im Kaliapparate und 0,005 Grm. im Kalirohre, also zusammen 1,086 Grm., welche 0,29618 Grm. oder 29,32 p. C. Kohlenstoff

entsprechen; und ferner Wasser 0,150 Grm., welche 0,016666 Grm. oder 1,65 p. C. Wasserstoff entsprechen. Bei einer zweiten Analyse verloren 0,912 Grm. bei + 110° C. 0,064 Grm. oder 7,1 p. C. Kristallwasser und 0,840 des getrockneten Salzes gaben beim Verbrennen im Platinnachen 0,371 Grm. oder 44,16 p. C. Silber; die Kohlensäure verunglückte, das gebildete Wasser betrug aber 0,126 Grm., welche 0,013999 Grm. oder 1,66 p. C. Wasserstoff entsprechen. Bei der Stickstoffbestimmung gaben 0,284 Grm. des bei + 110° C. getrockneten Salzes 0,107 Grm. Platina, was 0,0152 Grm. oder 5,35 p. C. Stickstoff entspricht.

		In 100 Theilen			
		berechnet		gefunden	
C^{12}	900,00.	29,27.	29,32.		
H^4	50,00.	1,63.	1,65.	1,66.	
N	175,06.	5,69.			5,35.
O^6	600,00.	19,51.			
Ag	1349,66.	43,90.		44,16.	
	3074,72.	100,00.			
1 Äqu. neutr. isonitrophens. Silber	3074,72.	93,18.	93,19.	92,99.	
2 Äqu. Wasser	225,00.	6,82.	6,81.	7,01.	
	3299,72.	100,00.	100,00.	100,00.	

2. Purpurfarbenes saures Salz. Die Analyse dieses Salzes habe ich auf die beim Bleisalze beschriebene Weise ausgeführt; es enthält kein Kristallwasser und verändert seine Farbe beim Erhitzen nur höchst unbedeutend, indem sie etwas weniges dunkler und weniger lebhaft wird. 0,323 Grm. gaben 0,170 Grm. Chlorsilber, welches 0,12797 Grm. oder 39,62 p. C. Silber entspricht; und 0,196 Grm. Isonitrophensäure, was nach Abzug des durch Silber ersetzten Wasserstoffs 0,1948 Grm. oder 60,31 p. C. entspricht.

				In 100 Theilen berechnet	gefunden
6 Äquiv.	Isonitrophensäure	— 5 H =	10362,86.	60,56.	60,31.
5 »	Silber		6748,30.	39,44.	39,62.
			17111,16.	1000,00.	

3. Zweifach saures Salz. Dieses Salz habe ich nur auf seinen Silbergehalt untersucht, und dabei von 0,179 Grm. bei + 120° C. getrockneten Salzes 0,066 Grm. Chlorsilber erhalten, welches 0,049682 Grm. oder 27,75 p. C. Silber entspricht. Wahrscheinlich enthält das grüngelbe Salz zwei Äquivalente Wasser, denn 0,614 Grm. desselben erlitten beim Erhitzen bis + 120° C. unter Annahme einer scharlachrothen Farbe einen Gewichtsverlust von 0,024 Grm. oder 3,91 p. C., während die Berechnung 4,47 p. C. verlangt.

				In 100 Theilen berechnet	gefunden
2 Äquiv.	Isonitrophensäure	— H =	3462,62.	71,954.	
1 »	Silber		1349,66.	28,046.	27,75.
1 »	zweifachsaures Salz.....		4812,28.	95,53.	
2 »	Wasser.....		225,00.	4,47.	3,91.
			5037,28.		

Aethylsalz. Den Äther der Isonitrophensäure habe ich dargestellt, indem ich das neutrale Silbersalz durch Jodäthyl zersetzte; die Einwirkung findet beim Eintragen des Silbersalzes in das Jodäthyl gewöhnlich augenblicklich unter Erhitzung statt, zuweilen aber bedarf das Gemenge einiger Erwärmung, namentlich wenn das überschüssige Jodäthyl schon ziemlich viel des neugebildeten Äthers aufgelöst enthält. Man destillirt nun im Wasserbade das überschüssige Jodäthyl ab, und zieht den Rückstand mit Äther aus, welcher

das neue Äthylsalz auflöst, während Jodsilber ungelöst zurückbleibt; durch Verdampfen der ätherischen Lösung erhält man das isonitrophensaure Äthyl als kristallinische Masse, welche man durch Abspühlen mit etwas schwachem Alcohol von einer kleinen, sie oft begleitenden Menge einer gefärbten, ölartigen Substanz trennt, und dann durch Wiederauflösen in Äther und freiwilliges Verdunsten dieser Lösung in einem hochwandigen, schmalen Cylinder in farblosen gutausgebildeten Kristallen erhält. Wendet man zu dieser Zersetzung statt des neutralen Salzes das saure purpurfarbene oder das zweifachsaure Silbersalz an, so erhält man dieselbe kristallinische Substanz, allein sie ist mit mehr oder weniger freier Säure gemengt, und in Folge dessen bleibt der Rückstand vom raschen Verdampfen der ätherischen Lösung gewöhnlich längere oder kürzere Zeit flüssig; einige Tropfen verdünnten Ätzammoniaks bewirken aber sehr schnell das Festwerden des Äthers, indem sie die freie Säure auflösen, undder so erhaltene kristallinische Körper ist identisch mit dem aus dem neutralen Salze erhaltenen. Die sauren Silbersalze zersetzen sich noch leichter durch Jodäthyl, als das neutrale.

Der Äther der Isonitrophensäure ist eine feste, farblose Substanz, welche einen eigenthümlichen aromatischen Geruch besitzt; in Äther ist er sehr leicht löslich, weniger leicht in Alcohol, in diesem aber namentlich ist er in erhöhter Temperatur sehr viel löslicher als bei der gewöhnlichen, und kann deshalb aus ihm sehr leicht umkristallisirt werden. Aus Äther habe ich ihn in mehreren Linien langen und über eine Linie dicken Prismen erhalten, deren Kristallform

Hr. v. Kokscharow bestimmt hat. In Wasser ist er fast unlöslich. Bei + 57 bis 58° C. schmilzt er zu einer farblosen, ölartigen Flüssigkeit, welche beim Erkalten wieder kristallinisch erstarrt; in höherer Temperatur kocht er und kann grösstentheils unzersetzt überdestillirt werden, so dass man sich dieser Eigenschaft auch als Reinigungsmittel bedienen kann, wenn man z. B. in Folge der Anwendung eines nicht hinreichend von färbenden Verunreinigungen befreiten Silbersalzes ein gefärbtes Präparat erhalten hat.

Bei der Analyse hat mir dieses Äthylsalz folgende Resultate gegeben. 0,515 Grm. gaben bei der Verbrennung im Platinnachen 0,261 Grm. Wasser, welche 0,0289998 Grm. oder 5,26 p. C. Wasserstoff entsprechen; und ferner Kohlensäure: im Kaliapparate 1,147 Grm. und im Kalirohre 0,014 Grm., im Ganzen also 1,161 Grm., welche 0,31664 Grm. oder 57,47 p. C. Kohlenstoff entsprechen.

		In 100 Theilen	
		berechnet	gefunden
$C^{12}+^{4}$	1200,00.	57,48.	57,47.
$H^{4}+^{5}$	112,50.	5,39.	5,26.
N	175,06.	8,39.	
O^{6}	600,00.	28,74.	
	2087,56.	100,00.	

—

Die Isonitrophensäure widersteht dem Einflusse reducirender Körper bei weitem stärker, als die Nitrophensäure; während aus dieser beim Behandeln mit Schwefelammonium zwar langsam, mit Einfach-Schwefelnatrium aber sehr schnell das Salz der Phenaminsäure entsteht, ist auch ein anhaltendes Kochen mit

Schwefelnatrium fast ohne Einfluss auf die Isonitrophensäure. Dagegen findet eine sehr heftige Einwirkung statt, wenn man Isonitrophensäure mit Eisenfeilspähnen mengt und mit verdünnter Essigsäure übergiesst; als Resultat dieser Einwirkung erhielt ich ein in Wasser sehr schwerlösliches, beim Erkalten der kochendgesättigten Lösung in körnigen Kristallen sich ausscheidendes Eisensalz von dunkelbraunschwarzer Farbe, welches eine eigenthümliche Säure enthält, deren genauere Beschreibung in einem späteren Capitel ich mir vorbehalte.

(Fortsetzung folgt.)

(Aus dem Bulletin phys.-mathém. T. XVII. N° 10. 11.)

$\frac{25 \text{ Juni}}{7 \text{ Juli}}$ 1858.

Über die Einwirkung des Ammoniaks auf Chlorbenzol; von A. ENGELHARDT.

Schon früher[1]) zeigte ich, dass das Chlorbenzol eine Chlorverbindung des zweiatomigen Radikals $C_{14}H_6$ ist, indem bei Einwirkung desselben auf Silbersalze Äther des zweiatomigen Alkohols $C_{14}H_8O_4$ entstehen. So kann z. B. die Zusammensetzung des neutralen Äthers, welcher durch Einwirkung von Chlorbenzol auf benzoësaures Silberoxyd unter Ausscheidung von Chlorsilber gebildet wird, durch die Formel $\left.\begin{matrix}(C_{14}H_5O_2)\,2\\C_{14}H_6\end{matrix}\right\}O4$ ausgedrückt werden.

Es war nunmehr interessant, auch das Verhalten des Chlorbenzols zu Ammoniak kennen zu lernen, namentlich ob dabei Amidverbindungen des zweiatomigen Alkohols $C_{14}H_8O_4$ erhalten würden. Die ersten Versuche die ich in dieser Absicht, mit wässrigem Ammoniak und Chlorbenzol[2]), anstellte, blieben erfolglos. Auch Buff[3]), der sich zu diesem Zwecke des mit Ammoniak gesättigten Weingeistes bediente, erhielt kein günstiges Resultat; und ebenso Wicke[4]), welcher die

1) St. Petersb. Ac. Bul. XVI. 49.
2) Loc. cit.
3) Liebig's Annal. C. 233.
4) Liebig's Annal. CII. 361.

Einwirkung des trocknen Ammoniakgases auf Chlorbenzol untersuchte. Auch durch Erhitzen einer Mischung von wässrigem Ammoniak mit Chlorbenzol bis auf 100°, in einer zugeschmolzenen Röhre, bekam derselbe nur Bittermandelöl und Chlorammonium.

Weitere Versuche indess, die ich über diesen Gegenstand anstellte, zeigten mir, dass man dennoch durch Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Chlorbenzol zum gewünschten Ziele gelange, wenn man nur derselben eine längere Dauer gestatte. Die krystallinische Verbindung, welche ich hierdurch erzielte, ist identisch mit dem schon früher aus Bittermandelöl und Ammoniak erhaltenen Hydrobenzamid.

Chlorbenzol wurde mit etwa dem zwanzigfachen Volumen Ammoniakflüssigkeit übergossen und in einer gut verschlossenen Flasche, bei gewöhnlicher Temperatur, stehen gelassen. Am 23. April 1857 ward diese Arbeit von mir eingeleitet und im August desselben Jahres waren bereits einige Krystalle gebildet, wobei das Chlorbenzol eine rothbraune Farbe angenommen hatte. Die Krystallbildung währte fort und bis zum 11. Februar 1858 hatte sich am Boden der Flasche eine Krystallmasse, die durch rothbraunes Öl verunreinigt war, ausgeschieden, wobei indess noch nicht alles Chlorbenzol durch Ammoniak zersetzt war.

Die wässrige, noch nach Ammoniak riechende, Flüssigkeit wurde von der unteren Schicht abgegossen und vorsichtig bis zur Trockne abgedampft, wobei der Rückstand sich als Chlorammonium herausstellte. Die durch Einwirkung von Ammoniak auf Chlorbenzol erhaltene Krystallmasse wurde von der darüberste-

henden ölartigen, rothbraunen Substanz[5]) getrennt, zwischen Fliesspapier gepresst, mit ein Wenig Äther abgewaschen und in kaltem Äther gelöst. Nach langsamem Verdampfen des Äthers schieden sich durchsichtige Krystalle aus, welche denselben Habitus zeigten, wie die von Laurent[6]) beschriebenen Krystalle von Hydrobenzamid. Durch Einwirkung von Salzsäure zerfallen sie in Bittermandelöl und Chlorammonium.

1,273 Grm. dieser Krystalle wurden mit einer Mischung von Salzsäure und Weingeist gekocht, die erhaltene Lösung mit Chlorplatin versetzt und im Wasserbade bis zur Trockne verdampft, worauf die Masse mit einer Mischung von Alkohol und Äther behandelt und der zurückbleibende Platinsalmiak gesammelt wurde; gut ausgewaschen und geglüht gab dieser 0,8457 Grm. Platin, welches 0,11994 Grm. oder 9,42% Azot entspricht. Hydrobenzamid enthält 9,39%. Durch Bertagnini's[7]) Verfahren wurde das Hydrobenzamid in Amarin verwandelt.

Man sieht also, das bei der Einwirkung von Ammoniak auf Chlorbenzol *Hydrobenzamid* und *Chlorammonium* gebildet werden

$$3\,C_{14}H_6Cl_2 + 8\,NH_4 = N_2(C_{14}H_6)3 + 6\,NH_4Cl.$$

Chlorbenzol — Hydrobenzamid

5) Diese ölartige Substanz hatte die Eigenschaften des Chlorbenzols und gab mit einer frischen Quantität Ammoniak wieder Krystalle.

6) Revue scientif. XVI. 392.

7) Liebig's Annal. LXXXVIII. 127.

(Aus dem Bulletin phys.-mathém. T. XVII. N° 11.)

$\frac{12}{24}$ Février 1858.

Sur une nouvelle méthode pour déterminer la figure de la terre; par A. KUPFFER.

La figure de la terre, un des objets les plus dignes qui aient jamais occupé l'esprit investigateur de l'homme, est devenue de nos jours, par les travaux géodésiques exécutés successivement en France, en Angleterre, en Allemagne, aux Indes et dernièrement en Russie, un des problèmes les plus intéressants et malheureusement aussi des plus compliqués, dont la science ait jamais tenté la solution. Les efforts se sont multipliés, l'exactitude des méthodes d'observation a fait des progrès immenses, mais loin d'arriver à une solution complète du problème, on s'est de plus en plus persuadé, qu'on en est encore bien éloigné, que la figure de la terre n'est pas aussi simple qu'on se l'est imaginé et qu'une étude pour ainsi dire locale, exécutée le long de plusieurs méridiens et de plusieurs parallèles, pourra seule nous dévoiler ses véritables éléments. Il y a de grands travaux encore à faire, notre confrère M. Struve l'a bien senti, en proposant à l'Académie de Paris d'étendre la mesure du parallèle de 45° jusqu'à la mer Caspienne; et j'espère que chaque contribution à cette oeuvre im-

mense, toute petite qu'elle soit, sera reçue avec reconnaissance.

Il y a différentes méthodes pour déterminer la figure de la terre; la plus directe est celle qui consiste à mesurer la longueur d'une partie d'un méridien quelconque et de déterminer le rapport qui existe entre la longueur de cet arc, et la différence des latitudes de ses deux points extrêmes, ou bien, ce qui revient au même, l'angle compris entre les verticales des deux points; cette opération. répétée sur plusieurs points du même méridien et sur plusieurs méridiens terrestres, ammenerait enfin une connaissance exacte de la figure de la terre.

Malheureusement, la latitude d'un point quelconque de la surface terrestre ne peut être trouvée qu'à l'aide du niveau ou du fil à plomb, qui ne donnent pas rigoureusement la verticale du lieu, mais la direction de la pesanteur terrestre, ce qui n'est pas la même chose, comme l'expérience l'a démontré; le fil à plomb dévie effectivement de la normale à la surface terrestre, lorsque les couches, dont elle se compose, sont très hétérogènes, ce qui arrive surtout dans les terrains volcaniques et en général partout, où le sol a été plus ou moins bouleversé par des révolutions souterraines. Cette déviation ne saurait être calculée, puisqu'on ne peut pas arriver à une connaissance exacte de la disposition des masses dans l'intérieur de la terre; on peut tout au plus prévoir, en examinant la constitution géologique du pays, s'il y aura déviation ou non.

Une autre méthode consiste à déterminer l'intensité de la pesanteur terrestre aux deux extrémités d'un

arc du méridien; cette intensité augmente de l'équateur aux pôles, et cette augmentation est une fonction de l'aplatissement. Si la direction de la pesanteur terrestre est affectée par l'hétérogénéité des couches terrestres, son intensité l'est aussi; l'objection, que nous avons faite contre la méthode directe, frappe donc celle-ci également; mais cette dernière méthode l'emporte sur l'autre par sa simplicité, surtout si on l'emploie de la manière, que je vais exposer tout-à-l'heure. Je ferai voir à la Classe, que cette méthode, débarrassée de tout ce qui lui est étranger, rentre tout-à-fait dans le domaine des observations physiques, et je crois pouvoir, en ma qualité de physicien, reclamer le concours de l'Académie pour la mettre en exécution sur deux points, dont la distance en latitude est assez grande, savoir à St.-Pétersbourg et à Nicolaeff.

Tout le monde sait que, lorsqu'il s'agit de déterminer l'aplatissement de la terre par des observations du pendule, on peut suivre deux méthodes; on peut déterminer directement la longueur du pendule à secondes sur deux points de la surface terrestre, placés sous le même méridien, à une distance considérable, ou on peut déterminer les durés des oscillations d'un pendule constant, qu'on transporte d'un lieu à l'autre. Toutes les deux méthodes reposent sur une détermination exacte du temps, c'est à dire exigent des observations astronomiques. S'il existait des chronomètres, dont la marche reste rigoureusement la même, même lorsqu'on les transporte à de distances considérables, on pourrait se passer de la détermination du temps, puisqu'il s'agit ici seulement d'une comparai-

son; la marche des chronomètres, dont la force motrice est l'élasticité, est évidement indépendante de la pesanteur terrestre, et la marche d'un chronomètre ne change pas, comme la marche d'une pendule, par un changement de latitude — mais il n'existe pas, à ce que je crois, de tels chronomètres. Il est clair que, si les deux points de la surface terrestre étaient très rapprochés, de sorte qu'on pourrait voir à la fois les deux pendules, on pourrait comparer immédiatement leur marche, sans faire entrer des observations astronomiques comme terme de comparaison; les intervalles de temps seraient alors mesurés par les pendules mêmes; la méthode des coïncidences offrirait un excellent moyen pour obtenir avec une très grande exactitude la marche comparative des deux pendules. Or, les lignes télégraphiques nous offrent un moyen, pour comparer directement la durée des oscillations des deux pendules, quoiqu'ils soient établis à une grande distance l'un de l'autre.

Ma méthode consiste donc, à faire construire deux pendules constans, d'établir le premier à St.-Pétersbourg, et le second à Nicolaeff, et de comparer directement leur marche d'après la méthode des coïncidences, en les mettant en rapport par le fil télégraphique, qui court entre St.-Pétersbourg et Nicolaeff, de transporter ensuite le pendule N^r 1 à Nicolaeff et le pendule N^r 2 à St.-Pétersbourg et de faire encore leur comparaison par le même moyen. Il est clair, que ces deux observations suffisent, pour avoir le rapport entre les longueurs du pendule à secondes à Nicolaeff et à St.-Pétersbourg.

Le fil électrique a déjà été employé, sur une pe-

tite échelle, par M. Airy dans les mines de Harton Colliery, où il a servi à comparer la marche de deux pendules constans, établis à la surface et dans la plus grande profondeur de cette mine. Je prie donc la Classe, de bien vouloir nommer une Commission, pour examiner mon projet, et pour m'aider de ses lumières. C'est à cette Commission que j'exposerai tous les détails de cette opération, dont je n'ai donné ici qu'une idée générale. Quant à la question d'argent, il est clair que les dépenses ne pourront pas être considérables, puisqu'elles se borneront aux frais du voyage et de l'acquisition de deux pendules constants, de quelques thermomètres et fils métalliques.

12 février 1858.

(Tiré du Bulletin phys.-mathém. T. XVII. N° 15.

$\frac{30 \text{ April}}{12 \text{ Mai}}$ 1858.

Quellwässer aus Nordpersien nebst Betrachtungen über die Herkunft der Soda und des Glaubersalzes in den Seen von Armenien; von ADOLPH GOEBEL.

Die im Nachfolgenden beschriebenen und untersuchten Wasserproben sind von Hrn. v. Khanykow, russischem Generalconsul in Tabris, im Jahre 1856 eigenhändig an Ort und Stelle geschöpft, in Flaschen gefüllt und versiegelt worden. Hr. Magister Nicolai v. Seidlitz brachte dieselben nach St. Petersburg, von wo sie im Januar 1857 durch Hrn. Prof. Schmidt nach Dorpat mitgenommen und mir zur Untersuchung übergeben wurden. Mehrere der Flaschen waren durch die starke Winterkälte gesprengt, und hatten ihren Inhalt ganz oder theilweise eingebüsst. Sofort nach der Ankunft wurden die gefrorenen Eisklumpen in einem bedeckten Glasgefässe bei der Zimmertemperatur aufgethaut, rasch filtrirt und zur Untersuchung verwendet.

I. Quelle von Isszy-ssu bei Liwan im Ssähändgebirge.

Das Wasser in der wohlerhaltenen Flasche roch stark nach Schwefelwasserstoff; der nach Innen gekehrte Theil des Korkes war von Schwefeleisen intensiv schwarz gefärbt, auch fanden sich am Boden der

Flasche einige Flocken von Schwefeleisen. Das frische filtrirte Wasser war klar, opalisirte aber bald nach dem Filtriren durch Abscheidung von Schwefel. Die Reaktion des Wassers war stark alkalisch. Barytwasser brachte eine starke Fällung hervor; eine Probe des Wassers brauste, mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, stark auf; die saure Lösung gab mit Chlorbarium einen Niederschlag; Ammoniakoxalat gab sowohl mit dem Wasser für sich, als auch nach der Neutralisation desselben eine starke Fällung. Silberlösung bewirkte nach dem Ansäuern mit Salpetersäure einen starken Niederschlag, der durch Schwefelsilber nur ganz schwach ins Graue gefärbt war. Mit essigsaurem Bleioxyd war die Fällung ein sehr leichtes unreines Gelb. Da Hr. v. Seidlitz an Ort und Stelle bei den Quellen keinen Schwefelwasserstoffgeruch wahrgenommen hatte, so ist klar, dass sich der geringe Schwefelwasserstoffgehalt durch die Einwirkung der schwefelsauren Salze auf den Kork und die im Wasser suspendirten organischen Substanz gebildet haben muss, ein Phänomen, dem wir in der Natur sehr häufig begegnen, und das schon oft besprochen worden ist.

Beim längeren Stehen an der Luft schieden sich schöne Rhomboederaggregate von Kalkspath ab. Beim Erhitzen des Wassers zum Sieden konnte indess weder Fällung noch Trübung beobachtet werden.

Spec. Gew. bei 19° C. Lufft. bezogen auf Wasser von 4° C. 1,00567.

Auf die Bestimmung des freien Schwefelwasserstoffs musste wegen der geringen zu Gebote stehenden Wassermenge (670 Cub.-Cent. im Ganzen) Verzicht geleistet werden.

I. 200 Cub.-Cent. Wasser gaben im Wasserbade eingedampft:

1,0516 Gr. bei 100° getrockneten Rückstand = 0,5258 pC.,

1,0206 Gr. bei 200° C. getrockneten Rückstand = 0,5103 pC.

Hieraus wurden erhalten 0,0244 Gr. SiO_3 = 0,0122 pC.

Diese Kieselerde, mit Alcohol erhitzt, zeigte deutliche Spuren von Borsäure an dem grünen Saume der Alcoholflamme.

Ferner:

0,0009 Gr. Eisenoxyd = 0,00065 pC. FeO_1CO_2,

0,4106 Gr. BaO_1SO_3 = 0,07048 pC. SO_3,

0,7875 Gr. NaCl + KCl, woraus = 0,75655 NaCl = 0,1548 pC. Na,

0,0409 Gr. Platin, woraus = 0,03095 KCl = 0,00812 pC. K.

II. 120 Cub.-Cent. Wasser gaben 0,553 Gr. AgCl = 0,1139 pC. Cl.

Nach Abscheidung des Silbers im Filtrat durch ClH, Neutralisation und Fällung des Kalkes und darauf der Magnesia:

0,0527 Gr. $2\,MgO_1PO_5$.

III. 120 Cub.-Cent. gaben:

0,1062 Gr. CaO_1SO_3 = 0,03644 pC. CaO,

0,0441 Gr. $2MgO_1PO_5$ = 0,01324 pC. MgO.

IV. 116 Cub.-Cent. gaben:

0,2399 Gr. BaO_1SO_7 = 0,0710 pC. SO_3.

V. 120 Cub.-Cent. gaben:

0,1045 Gr. CaO_1SO_3 = 0,03585 pC. CaO,
0,0536 G. $2MgO_1PO_5$ = 0,01609 pC. MgO.

VI. Das vom Filtriren der gesammten 670 Cub.-Cent. betragenden Wassermenge auf dem Filter gebliebene Schwefeleisen gab nach seiner Oxydation etc. 0,0074 Gr. Fe_2O_3 = 0,00160 pC. FeO_1CO_2, welches zu der im Wasser gefundenen Menge dieses Salzes hinzuzufügen ist. Der Schwefelgehalt dieses Schwefeleisens entspricht 0,0011 pC. SO_3, welche also dem Gesammtgehalte der Schwefelsäure zuzuaddiren ist.

In 1000 Theilen Isszy-ssu-Wasser sind somit enthalten:

0,1220 SiO_3		1,8774 Chlornatrium
0,0040 Fe_2O_3		0,1434 kohlensaures Kali
0,7184 SO_3		1,7234 kohlens. Natron = 2,0810 $2NaO_1 3CO_2$
0,3614 CaO		0,2055 kieselsaures Natron
0,1505 MgO	=	Spur borsaures Natron
1,1393 Chlor		0,8777 schwefelsaurer Kalk
0,0812 K		0,3031 schwefelsaure Magnesia
1,5480 Na		0,1040 kohlensaure Magnesia
Spur BO_3		0,0225 kohlensaures Eisenoxydul
nicht best. CO_2		5,2570

direct bestimmt 5,2580 bei 100°
5,1030 bei 200°.

Da wir in der Lösung das Natroncarbonat als anderthalb kohlensaures Natron annehmen müssen, so

steigt dadurch die Gesammtmenge der Salze durch Hinzufügung von 0,3576 Gr. CO_2 auf 5,4876 pro mille.

Da beim Kochen und Eindampfen des Wassers in der Platinschale, wobei eine Menge Kohlensäuregas perlend entwich, durchaus keine Trübung oder Fällung von kohlensaurem Kalk beobachtet werden konnte, andrerseits aber beim längeren Stehen des Wassers an der Luft sich schön ausgebildete Kalkspathrhomboeder abschieden, so schien dieses merkwürdige Verhalten darauf zu deuten, dass kohlensaurer Kalk als solcher durch Vermittelung der andern Salze trotz der Gegenwart von Alcalicarbonat in Lösung erhalten worden war, ein Verhalten, für welches auch die Versuche von Béauchamp-Northcote[1]) bestätigend zu sein scheinen.

Gegen diese Ansicht sprechen aber folgende von mir angestellte Versuche:

I. 250 Cub.-Cent. Wasser wurden mit frischgefälltem kohlensaurem Kalk (durch Fällung von reinem Chlorcalcium mit kohlensaurem Natron und vollständiges Auswaschen des Niederschlages mit heissem Wasser erhalten) und 2,5 Grm. Chlornatrium erhitzt; das Filtrat reagirte schwach alkalisch, und gab mit oxalsaurem Ammoniak eine ziemlich starke Trübung; wurde die Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron versetzt, erhitzt und abermals filtrirt, so blieb Ammoniakoxalat gegen das Filtrat indifferent.

1) Philosophical Magazine vol. X N° 65 p. 179.

II. 500 Cub.-Cent. Wasser wurden mit 5 Gr. reinem Kochsalze und 5 Grm. doppelt kohlensaurem Natron mit frischgefälltem und mit heissem Wasser vollständig ausgewaschenen kohlensauren Kalk erhitzt. Das klare Filtrat gab durchaus keine Reaction auf Kalk, sondern entwickelte beim Erhitzen mit Ammoniakoxalat alcalisch reagirende Dämpfe, von der Zerlegung des oxalsauren Ammoniaks durch die Siedhitze herrührend.

Hieraus ist ersichtlich, dass kohlensaurer Kalk und Kochsalz sich gegenseitig, wenn auch in geringem Grade, zersetzen, dass eine solche Aufeinanderwirkung aber völlig verhindert wird, wenn Natroncarbonat zugegen ist, und dass mithin in dem Wasser von Isszyssu kein kohlensaurer Kalk ursprünglich in Lösung enthalten sein konnte.

Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass jene Kalkspathrhomboeder durch Reduction von schwefelsaurem Kalk zu Schwefelcalcium und Zersetzung desselben durch die überschüssige Kohlensäure des Natronbicarbonats zu Schwefelwasserstoff und kohlensaurem Kalk sich gebildet haben. Der Beweis würde dadurch geführt werden, wenn eine Lösung von Natronbicarbonat und Gyps nebst organischer Substanz sich selbst überlassen bliebe, und dann Schwefelwasserstoff und kohlensaurer Kalk sich bildeten, ein Versuch, den anzustellen ich für überflüssig erachten konnte, da er, wenn ich nicht irre, nebst andern dahin einschlagenden Versuchen, von Bischof in Bonn bereits ausgeführt worden ist.

Zusammensetzung der Salze des Wassers von Isszy-ssu in 100 Theilen.

Chlornatrium	35,70
Kohlensaures Natron ...	32,77
Kieselsaures Natron	3,91
Borsaures Natron	Spur
Kohlensaures Kali	2,73
Schwefelsaurer Kalk	16,68
Schwefelsaure Magnesia .	5,76
Kohlensaure Magnesia ..	1,98
Kohlensaures Eisenoxydul	0,43
	100,06.

Schon auf den ersten Blick zeigt diese Zusammensetzung eine auffallende Ähnlichkeit mit den Salzgemengen, die sich auf den Natronseen[2]) der Araxesebene, so wie aus dem Vanseewasser[3]) ausscheiden. Noch mehr aber tritt diese Ähnlichkeit, man darf sagen Gleichheit, hervor, wenn wir die Veränderungen betrachten, welche mit einem Wasser, das jenes Salzgemenge in dem gefundenen Verhältnisse enthält, bei allmäliger Verdunstung vor sich gehen.

Zunächst wird der schwefelsaure Kalk sich mit dem Natroncarbonat umsetzen, und niederfallenden kohlensauren Kalk, so wie gelöst bleibendes Glaubersalz bilden. Dasselbe geschieht zum grossen Theil mit der schwefelsauren Magnesia, wobei Glaubersalz und koh-

2) Bulletin physico-mathématique de l'Académie Impériale des sciences de St.-Pétersbourg. T. V. 1847. S. 118 — 122. Über Natronseen auf der Araxesebene von H. Abich.

3) H. Abich: Vergleichende chemische Untersuchungen des Wassers des caspischen Meeres, Urmia- und Van-Sees. St. Petersburg 1856. S. 37.

lensaure Magnesia resultiren. Die geringe Menge des Eisenoxydulcarbonats wird gleichfalls durch Luftzutritt in sich ausscheidendes Eisenoxydhydrat zersetzt; die freigewordene Kohlensäure zersetzt ihrerseits das Natronsilicat, welches auch ohnedies bei fortschreitender Verdunstung mit den Erdsalzen sich umsetzt.

Sonach haben wir dann einerseits als aus dem Bereich der Salzlösung getretene Verbindungen hauptsächlich Kalk- und Magnesiacarbonat, dann Eisenoxyd- und Kieselerdehydrat, je nach Umständen auch Gyps und Kalksilicate, während in der Lösung Kochsalz, Glaubersalz und Soda die Hauptmasse der Salze ausmachen müssen. Diese drei Salze aber sind es nun, welche die Lauge der Natronseen und die in ihnen durch gesteigerte Verdunstung gebildeten Salzkrusten ausmachen.

Die Salze des Wassers der Isszy-ssu-Quellen würden sich demnach bei gesteigerter Verdunstung desselben folgendermaassen umsetzen:

Chlornatrium	35,71	80,08 pC. löslichen Antheiles, die Lauge ausmachend.
Kohlens. Natron	17,40	
Kohlens. Kali	2,73	
Schwefels. Natron	24,24	
Kohlens. Kalk	12,27	20,90 pC. unlöslichen Antheils, als kieseliger dolomitischer Schlamm sich ablagernd.
Kohlens. Magnesia	6,01	
Eisenoxyd	0,30	
Kieselerde	2,32	

Vergleichen wir nun die Zusammensetzung der Salze des löslichen Antheils mit denen des Vanseewassers und denen zweier Seen in der Araxesebene:

Salze aus der Quelle Isszy-ssu.	Vanseesalz [4].	Seesalz d. Araxesebene [5]. Salzsee Taschburun.	See am Güsgündag.
$NaCl$ . . . 44,60	46,54	69,74	71,38
NaO_1SO_3 . 30,27	14,84	18,18	18,60
NaO_1CO_2 . 21,72	31,20	12,08	10,02
KO_1CO_2 . 3,41	andere Salze 7,42		
100,00	100,00	100,00	100,00.

Wir sehen zunächst, dass die Hauptmasse der Salze des Vansee-Wassers dieselben sind, wie die der Quellen von Isszy-ssu und auch in einem ähnlichen Verhältniss. Noch mehr zeigt sich diese Ähnlichkeit zwischen den Salzen unserer Isszy-ssu-Quellen und denen der Natron-Seen. Diese Ähnlichkeit wird zur Gleichheit, wenn wir berücksichtigen, dass jene Seen mit einer concentrirten Lauge erfüllt sind, aus welcher im Laufe der Zeit ein grosser Theil des Glaubersalzes und der Soda zu jener merkwürdigen von Abich untersuchten und Makit genannten Doppelverbindung zusammentretend, bereits ausgeschieden worden ist, in Folge dessen natürlich der Kochsalzgehalt sich erhöhte.

Wenn wir annehmen, dass eine Anzahl wasserreicher Quellen von einem noch so geringen Procentgehalt an festen Bestandtheilen und einer den Quellen von Isszy-ssu analogen Zusammensetzung zu Bächen und Flüssen zusammentretend, in ein geschlossenes Bassin sich ergiessen, in welchem der jährliche Was-

4) Abich a. a. O. S. 87.

5) Abich a. a. O. S. 121 und vergleichende chemische Untersuchungen des Wassers des caspischen Meeres, Urmia- und Vansees, S. 42.

serverlust durch Verdunstung die Menge des zufliessenden und aus der Atmosphäre sich niederschlagenden Wassers übersteigt, so ist es keinem Zweifel unterlegen, dass nach erfolgter allmäliger Concentration das Spiel der chemischen Verwandtschaft innerhalb der gegebenen Bedingungen erfolgt, dass erdige Niederschläge sich ausscheiden, und eine Salzlauge sich bildet, aus welcher auch hier eine Ausscheidung von Makit [$2NaO_1 3CO_2 + 5(NaO_1SO_3)$] zuletzt stattfinden und in Folge dessen der relative Kochsalzgehalt der Lauge erhöht werden wird.

Der bei der Umsetzung der Wasserbestandtheile in Folge der allmäligen Concentration entstehende unlösliche Antheil würde die Schlammlagen des Wasserbeckens ausmachen; es ist klar, dass, wofern er nicht durch den von den Zuflüssen des Wasserbeckens mechanisch herbeigeführten Detritus verunreinigt ist, seine Zusammensetzung in einem ganz bestimmten Verhältniss zu der der löslichen Salze stehen muss, so dass, wenn dieses einmal erkannt ist, man aus der Zusammensetzung der obersten Schlammlagen auf die der Salzlauge, und umgekehrt, wird schliessen dürfen.

II. Quellwasser von Kalnardshá.

Das Wasser war klar und ohne besonderen Geschmack und Geruch. Reaction schwach alcalisch, nach dem Kochen dagegen stark alcalisch, sich aber beim Kochen nicht trübend. Ammoniak (war etwas Kohlensäure haltig) bringt in dem gekochten Wasser einen starken flockigen Niederschlag hervor; es enthält bestimmbare Mengen von Schwefelsäure und Chlor. Mit Barytwasser versetzt, blieb das Wasser fast klar; durch

oxalsaures Ammoniak wurde eine Probe kaum getrübt; Ammoniakphosphat brachte hierauf einen schwachen Niederschlag hervor.

Sp. Gew. bei 20° C., bez. auf Wasser von 4° C., 1,00060.

Das Wasser war im December 1856 geschöpft worden und hatte zu dieser Zeit eine Temperatur von 45° R. (56°2 C.).

Da mir nur der Inhalt einer kleineren Flasche (im Ganzen 530 Cub.-Cent.) zu Gebote stand, so konnten auch nur die hauptsächlichsten Bestimmungen gemacht werden.

I. 200 Cub.-Cent. Wasser wurden in der Platinschale abgedampft, das Wasser perlte stark, trübte sich aber nicht beim Sieden.

Bei 150° C. getrockneter Rückstand 0,0970 Gr. = 0,0485 p. C.

Daraus wurden erhalten:

0,0054 Gr. SiO_3 = 0,0027 pC. SiO_3
0,0609 Gr. BaO,SO_3 = 0,01045 pC. SO_3
0,0590 Gr. NaCl + KCl } 0,00232 pC. KO
woraus 0,0240 KP + Cl_3 } 0,01368 pC. NaO.

II. 200 Cub.-Cent. gaben, in einer reinen Porcellanschale eingedampt, wobei sich nach dem Wiederauflösen mit verdünnter reiner Salpetersäure etwas Kieselerde ausschied:

0,008 Gr. AgCl = 0,00099 pC. Chlor,
0,0650 Gr. BaO,SO_3 = 0,01115 pC. Schwefelsäure,
0,0261 Gr. $2MgO,PO_5$ = 0,00470 pC. Magnesia.

III. Der Rest des Wassers, 92 Cub.-Cent., gab:

0,0074 Gr. CaO,SO_3 = 0,00331 pC. CaO,
0,0156 Gr. $2MgO,PO_5$ = 0,00611 pC. MgO.

In 1000 Theilen des Wassers von Kainardshá sind also enthalten:

0,0270	SiO_3	kohlensaures Kali	0,034
0,1080	SO_3	kieselsaures Natron	0,045
0,0099	Cl	kohlensaures Natron	0,187
0,0331	CaO	Chlornatrium	0,016
0,0541	MgO	schwefelsaurer Kalk	0,080
0,0192	K	schwefelsaure Magnesia	0,091
0,1015	Na	kohlensaure Magnesia	0,050
	CO_2	Summe der Salze	0,503

Bei 150° getrockneter Rückstand: 0,485 direct bestimmt.

Die Salze der Kainardshá-Quelle in 100 Theilen:

Chlornatrium	3,23
Kohlensaures Natron	37,13
Kohlensaures Kali	6,74
Kohlensaure Magnesia	9,91
Kieselsaures Natron	9,02
Schwefelsaurer Kalk	15,94
Schwefelsaure Magnesia	18,03
	100,00.

Die bei Betrachtung der Salze des Isszy-ssu-Wassers gemachten Schlüsse haben auch hier ihre Geltung. Wassermassen von der Zusammensetzung der Kainardshá-Quelle würden bei gehörig erfolgter Con-

centration einen kieselig-erdigen Niederschlag geben, in dem die kohlensaure Magnesia den Hauptbestandtheil ausmacht, also ähnlich dem Schlammabsatz in dem See am Güsgündag[6]), während die Lauge neben Kochsalz und Soda vorwiegend Glaubersalz enthalten wird.

III. Quelle Möwül. (+ 32° R. = 40° C.)

Die Flasche kam durch Gefrieren des Inhalts gesprengt hier an. Der in einem reinen zugedeckten Glasgefässe bei gewöhnlicher Zimmertemperatur aufgethaute Eisklumpen gab ein schwach alcalisch reagirendes Wasser, welches rasch filtrirt wurde. Der trübe Rückstand auf dem Filter bestand aus Pflanzenzellgewebe (Parenchym), einzelnen Pflanzenfasern (langgestreckten Zellen und Gefässen), alles zum Theil in Zersetzung übergegangen; viele waren noch grün, einzelne sogar intensiv kornblumenblau gefärbt. Ferner fanden sich unzählige Algenzellen, runde Körperchen, die bei Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure unverändert klar blieben, einzelne einen Zellenkern einschliessend, oder sich durch Juxtaposition vervielfältigend. Ausserdem noch Quarzsplitter, meist klar und rein, zuweilen durch Eisenoxyd ochergelb gefärbt; endlich einige Dumbbells, die sich in Chlorwasserstoffsäure mit Brausen lösten (kohlensaurer Kalk)[7]).

---

6) Abich a. a. O. S. 41.

7) Die mikroscopische Beschreibung der Trübung dieses Wassers gilt auch vollständig von den auf dem Filter gebliebenen Resten der andern untersuchten Wässer, bei denen die Untersuchung wiederholt würde. Sie wird hier erst ausführlich mitgetheilt, da die Quelle Möwül in der Reihe der untersuchten Wässer das erste war. In der Trübung des Wassers von Isszy-ssu waren viele Eisenoxydflocken und Schwefeleisenpartikeln.

Das Wasser wurde durch Kochen nicht getrübt, reagirte aber alsdann sehr stark alcalisch. Es enthielt unbestimmbare Spuren von Chlor (das mit Salpetersäure angesäuerte Wasser opalisirte kaum nach Zusatz von Silberlösung) und Spuren von Schwefelsäure. Barytwasser brachte, besonders beim Erhitzen, einen Niederschlag hervor. Ammoniakoxalat verursachte eine geringe Trübung. Das Wasser unterscheidet sich daher in nichts von den vorher beschriebenen Wässern, ausser durch seinen äusserst geringen Gehalt an Salzen, und ist wie diese ein alcalischer Natronsäuerling.

Sp. Gew. bei 17°5 C. auf 4° C. bezogen: 1,00032.

Die ganze mir zur Verfügung stehende Quantität betrug circa 265 Cub.-Cent., daher nur, um einen Anhaltspunkt zur Vergleichung zu erhalten, ein paar Bestimmungen gemacht wurden.

243 Cub.-Cent. Wasser abgedampft gaben 0,0742 Gr. bei 150° C. fester Salze.

Daraus wurden erhalten:

0,0042 Gr. SiO_3,

die vor dem Glühen durch organische Substanz braun gefärbt war;

0,0434 Gr. BaO,SO_3.

In 1000 Theilen des durch Aufthauen eines Eisklumpens aus einer durch Frost gesprengten Flasche herrührenden, und also möglicherweise durch Ausfliessen einer nicht gefroren gewesenen Mutterlauge schwächer gewordenen Wassers von Möwül waren somit enthalten:

0,0173 Kieselerde,

0,0613 Schwefelsäure,
0,3053 Gesammtsumme der festen Salze.

IV. Quelle Nähend.

Jel-asu (Wasser gegen Rheumatismen).

Auch dieses Wasser kam als Eisklumpen in einer zersprengten Flasche hier an. Beim Filtriren blieb ein Rückstand, meist aus runden Algenzellen und langgestreckten farblosen Pflanzenfasern bestehend. Wasser klar, geruchlos und ohne besondern Geschmack. Reaction schwach alcalisch, nach dem Erhitzen, wobei das Wasser, wie die vorher beschriebenen, klar blieb, sehr stark alcalisch.

Geringe Füllung durch Barytwasser, starke Trübung durch Silberlösung nach dem Ansäuern mit Salpetersäure; kaum wahrnehmbare Trübung durch Chlorbaryum nach dem Ansäuern. Die starke Trübung, welche Ammoniakoxalat in dem gekochten Wasser hervorbrachte, wies auf einen Chlorcalcium- oder bedeutenden Gypsgehalt hin.

Sp. Gew. bei 19°5 C. in Bezug auf Wasser von 4° C. 1,00018.

Die geringe mir zu Gebote stehende Wasserquantität (535 Cub.-Cent.) erlaubte mir nicht, die Menge der Alcalien direct zu bestimmen.

I. 200 Cub.-Cent. Wasser, in der Platinschale eingedampft, gaben 0,0444 Gr. bei 150° festen Rückstandes, der sich bei stärkerem Erhitzen von den darin enthaltenen Spuren organischer Substanz bräunte. Hieraus wurden erhalten:

0,0019 Gr. Kieselerde,
0,0119 Gr. schwefelsaurer Baryt.

II. 120 Cub.-Cent. gaben:
0,0190 Gr. Chlorsilber.

III. 183 Cub.-Cent. gaben:
0,0179 Gr. schwefelsauren Kalk,
0,0094 Gr. phosphorsaure Magnesia.

1000 Theile durch Aufthauen eines Eisklumpens aus einer durch Frost gesprengten Flasche herrührenden, und also möglicherweise durch Ausfliessen einer nicht gefroren gewesenen Mutterlauge schwächer gewordenen Nähend-Wassers enthielten somit:

0,0095 SiO_3		schwefelsauren Kalk . . 0,0347
0,0204 SO_3		Chlorcalcium 0,0515
0,0391 Cl	=	Chlornatrium 0,0102
0,0403 CaO		kohlensaure Magnesia . 0,0389
0,0185 MgO		kieselsaures Natron . . 0,0160
		0,1513
		Kohlensaures Natron 0,0707
		Direct bestimmter Rückstand . . 0,2220

Das Salz bestände in 100 Theilen aus:

Kohlensaurem Natron	32,0
Chlornatrium	4,6
Chlorcalcium	23,2
Kieselsaurem Natron	7,2
Schwefelsaurem Kalk	15,5
Kohlensaurer Magnesia . . .	17,5
	100,0

Es ist klar, dass in diesen Verbindungsweisen die Salze nur in sehr verdünnter Lösung bestehen kön-

nen. Bei stattfindender Verdunstung in einem geschlossenen Bassin wird sich beständig Kalk- und Magnesiacarbonat nebst Kieselerde ausscheiden, und somit aus dem Bereich der Salzlösung treten, während mit jedem Zeittheilchen neue Massen Wasser aus der Quelle die Quantität der in Lösung befindlichen Salze vergrössern. In dem Maasse nun, als die Concentration durch Verdunstung fortschreitet, und die Erdcarbonate nebst Kieselerde ausgeschieden werden, vermehrt sich auch die Menge des durch Umsetzung gebildeten Kochsalzes, Glaubersalzes und kohlensauren Natrons.

—

Aus vorstehenden Analysen und den daran geknüpften Betrachtungen dürfte sich ungezwungen ein wesentlicher Beitrag ergeben zur Beantwortung der vielbesprochenen Frage über den Ursprung der Soda in den Natronseen, deren Entstehung Hr. Akademiker Abich aus der Zersetzung der Dolerite, Thonerde und Natron-Silicate enthaltenden krystallinischer Gesteine durch die Atmosphärilien und den lebhaften Vegetationsprocess der Sodakräuter herleitet[8]). Ausser diesen gewichtigen an der Erdoberfläche wirkenden Ursachen wird gewiss die bei erfolgter Concentration vor sich gehende Umsetzung unter den Bestandtheilen der ursprünglich oft so sehr salzarmen Thermalwasser mit als eine Hauptquelle der Anhäufung von Soda und Glaubersalz in den Wasserbassins von Armenien und Kurdistan zu bezeichnen sein. Die nun

8) Vergl. chem. Untersuchung der Wässer des Kaspischen Meeres u. s. w. S. 42 — 45.

zunächst entstehende Frage: woher kommen und wie entstehen die Salze der aus den tiefern Schichten des Erdinnern dringenden Thermen, würde uns zu weit vom Zweck und Plan dieser Arbeit abführen. Jedenfalls erhellt aus dem Vorhergehenden die Bedeutung, welche die Untersuchung der meist so sehr verdünnten Thermalquellen für die Lösung gewisser geologischer Probleme darbietet.

Dorpat, den 2. November 1857.

(Aus dem Bulletin phys.-mathém. T. XVII. N° 16.)

20 August / 1 September 1858.

Über die Kristallform der Nitrophensäure und der Isonitrophensäure, so wie auch einiger Salze dieser Säuren; von N. v. KOKSCHAROF.

Von meinem verehrten Collegen Fritzsche wurden mir Kristalle zweier von ihm beschriebener Säuren und einiger Salze derselben mit der Bitte übergeben, dieselben einer kristallographischen Untersuchung zu unterwerfen; diese habe ich, soviel es die oft mangelhafte Beschaffenheit der Kristalle erlaubte, ausgeführt, und ich theile in Folgendem die Resultate dieser Untersuchungen mit. Die Messungen sind sämmtlich mit dem gewöhnlichen Wollaston'schen Reflexionsgoniometer ausgeführt.

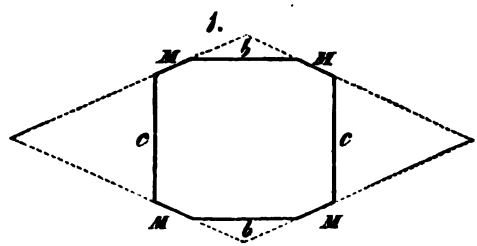
I. Nitrophensäure.

1. Freie Säure. Die Kristalle dieser Säure haben eine citronengelbe Farbe und einen starken, süsslich aromatischen Geruch; sie bilden rhombische Prismen *M*, deren scharfe und stumpfe Seitenkanten durch die Flächen der beiden Pinakoiden *b* und *c* gerade, und zwar stark, abgestumpft sind. Obgleich mehrere

der mir übergebenen Kristalle eine Ausdehnung von 12 Millimeter in der Richtung der Verticalaxe, und 4 Millimeter in der Richtung der Makrodiagonalaxe hatten, habe ich doch nur annähernde Messungen ausführen können. Als Mittel aus den Messungen mehrerer Kristalle habe ich für die Neigung der Flächen des rhombischen Hauptprismas *M* erhalten ungefähr 132°49′ und 47°11′.

Da ich an keinem einzigen Kristalle gut ausgebildete Endflächen fand, so kann ich nicht mit Bestimmtheit sagen, ob sie zum rhombischen oder zum monoklinoëdrischen Systeme gehören. Eine schiefe Endfläche aber, welche ich an einem Ende eines abgebrochenen Kristalls gesehen habe, und welche mit der anliegenden Prismafläche einen Winkel von ungefähr 105°50′ bildete, macht es mir wahrscheinlicher, dass sie dem monoklinoëdrischen Systeme angehören; ich konnte aber nicht ermitteln zu welchem Prisma diese anliegende Prismafläche gehörte, und daher können aus dem erhaltenen Winkel keine weiteren Folgerungen gezogen werden.

Die beistehende Figur stellt einen rechtwinklig auf die Verticalaxe geführten Durchschnitt eines Kristalls der Nitrophensäure dar. Die wesentlichsten Winkel der Kristalle sind folgende:

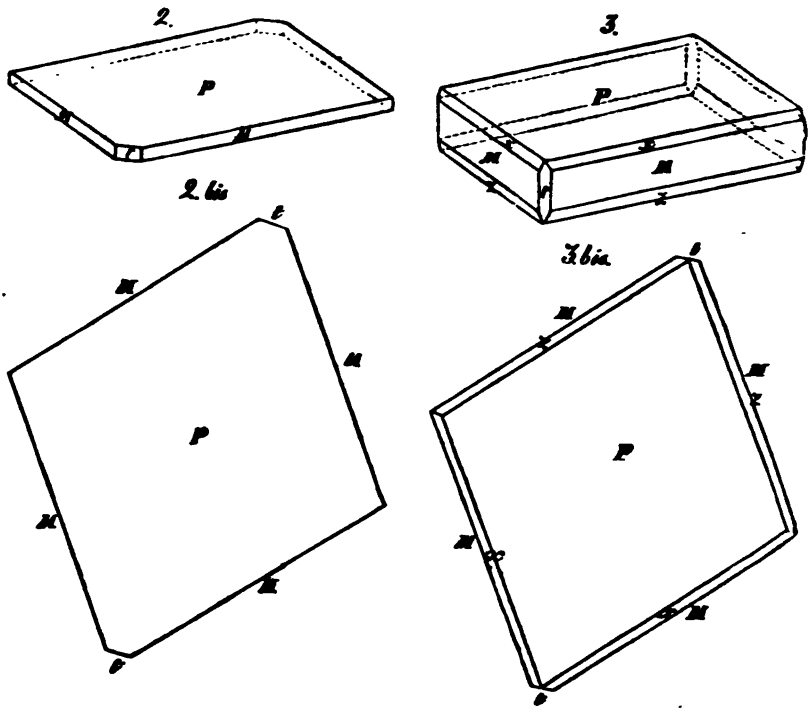


$M : M$ = ungefähr $\begin{cases} 132°49' \\ 47°11' \end{cases}$

$M : b$ = » $156°24\frac{1}{2}'$

$M : c$ = » $113°35\frac{1}{2}'$

3. Bariumsalz. Die Kristalle dieses Salzes haben eine lebhaft morgenrothe Farbe, welche noch schöner als die des Rothbleierzes ist, und sind tafelförmig. Der grösste Theil der mir übergebenen Individuen bot sehr dünne, mehr oder weniger gekrümmte und biegsame Schuppen dar, einige derselben aber eigneten sich zu annähernden Messungen, welche genügend waren, um sowohl das Kristallsystem als auch im Allgemeinen die Natur der Kristalle zu ermitteln. Sie gehören dem monoklinoëdrischen Systeme an. Bei den meisten von ihnen beobachtete ich die Combinationen des Hauptprismas $M = \infty P$ mit dem basischen Pinakoide $P = oP$, und dem Orthopinakoide $t = \infty P\infty$; an einigen Kristallen aber beobachtete ich auch die Flächen der positiven monoklinoëdrischen Hemipyramide $z = +P$, und der negativen monoklinoëdrischen Hemipyramide $x = -P$. Aus den hier folgenden Abbildungen sind alle diese Verhältnisse ganz deutlich zu ersehen.



Durch annähernde Messungen habe ich im Mittel erhalten:

$$M:M = \text{ungefähr} \begin{cases} 77°26' \\ 102°34' \end{cases}$$

$$P:t = \text{»} \quad 99°12'$$

$$x:P = \text{»} \quad 114°34'$$

$$M:P = \text{»} \quad 95°47'$$

$$M:t = \text{»} \quad 128°43'$$

$$z:P = \text{»} \quad 104°17'$$

Wenn wir die ersten drei Messungen als Daten zur Berechnung annehmen, und wenn wir durch a die

Verticalaxe, durch b die Klinodiagonalaxe, durch c die Orthodiagonalaxe, und endlich durch γ den Winkel bezeichnen, welchen die Klinodiagonalaxe b mit der Verticalaxe a bildet, so erhalten wir:

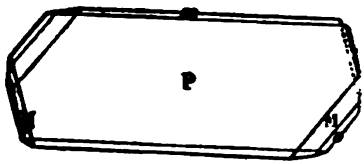
$$a:b:c = 1{,}76266:1:0{,}79131.$$
$$\gamma = 80°48'$$

und ferner erhalten wir durch Rechnung:

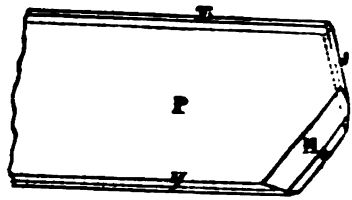
$$M:P = 95°44'$$
$$M:t = 128°43'$$
$$z:P = 104°22'$$
$$z:M = 159°54'$$
$$x:M = 161°10'$$

3. Silbersalz. Ich erhielt 7 Kristalle dieses Salzes zur Untersuchung, welche alle an einer Seite abgebrochen waren, wie es aus den untenstehenden Figuren 5 und 6 ersichtlich ist. Sie waren tafelförmig, in der Richtung der Kante $\frac{x}{P}$ ungefähr 2 Millimeter lang, und durchsichtig; sie hatten eine schön-cochenillrothe, ins Hyacinthrothe spielende Farbe und einen metallähnlichen Demantglanz. Ihre Form gehört dem monoklinoëdrischen Kristallsysteme an, und ihre wichtigsten Combinationen sind aus den hier folgenden Figuren 4, 5 und 6 zu ersehen.

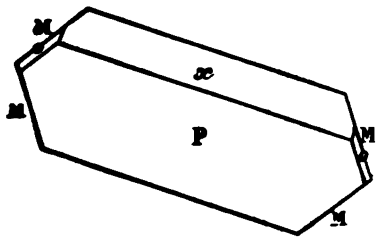
4



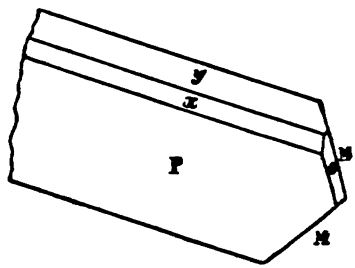
5



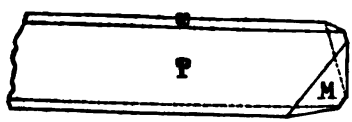
4 bis



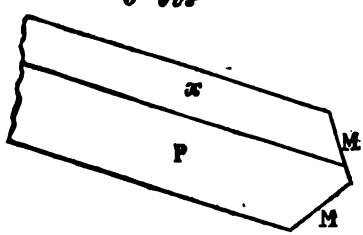
5 bis



6



6 bis



Für die an diesen Kristallen vorkommenden Formen habe ich folgende kristallographische Zeichen bestimmt:

Basisches Pinakoid.

$P = \ldots\ldots\ldots oP.$

Hauptmonoklinoëdrische Hemipyramide.

$o = \ldots\ldots\ldots + P$

Hauptprisma.

$M = \ldots\ldots\ldots \infty P$

Hemidomen.

$x = \ldots\ldots\ldots + \frac{2}{3}P\infty$

$y = \ldots\ldots\ldots + P\infty$

Bei allen Kristallen war die Fläche des basischen Pinakoids *P* sehr ausgedehnt, so dass die anderen Formen diesem untergeordnet erschienen, wodurch auch die Tafelform der Kristalle bedingt war. Gewöhnlich waren die Flächen *M* viel breiter als die Flächen *o*, bei einem Kristalle aber war *o* ziemlich breit, *M* dagegen bedeutend schmäler. Ungeachtet des glänzenden Ansehens der Flächen konnte ich doch keine genauen Messungen an ihnen vollziehen und die hier folgenden Werthe sind daher nur als annäherungsweise bestimmt, keinesweges aber als befriedigend zu betrachten. Ich erhielt für:

$M : M$

am Kristalle N° 1 . . . . . $109°21'$

» » N° 2 . . . . . $109°45'$

im Mittel $= 109°33'$

$M : P$

am Kristalle N° 1 . . . . . 116° 0′
» » N° 2 . . . . . 115°45′
» » N° 5 . . . . . 116° 6′
im Mittel = 115°57′

$o : M$ (in der Zone $\frac{M}{P}$)

am Kristalle N° 2 . . . . . 147°33′
» » N° 3 . . . . . 147°45′
im Mittel = 147°39′

$o : o$

am Kristalle N° 2 . . . . . 129°45′
» » N° 3 . . . . . 130° 5′
im Mittel = 129°55′

$o : x$

am Kristalle N° 4 . . . . . 111°30′

$o : P$

am Kristalle N° 2 . . . . . 96°40′

$x : M$

am Kristalle N° 1 . . . . . 92°30′

$x : P$

am Kristalle N° 1 . . . . . 135°27′
» » N° 4 . . . . . 134°55′
» » N° 5 . . . . . 135°30′
im Mittel = 135°17′

$y : P$

am Kristalle N° 2 . . . . . 106° 0′
» » N° 4 . . . . . 105°20′
im Mittel = 105°40′

$y : M$

am Kristalle N° 1 . . . . . 103°45′

Bezeichnen wir nun (ausser den bereits angeführten Bezeichnungen a, b, c u. γ) in der Voraussetzung, dass jede monoklinoëdrische Hauptpyramide aus zwei Hemipyramiden zusammengesetzt ist, d. h. aus einer positiven, deren Flächen über dem spitzen Winkel γ liegen, und einer negativen, 1) in der positiven Hemipyramide durch:

μ, den Neigungswinkel der klinodiagonalen Polkante zur Axe a;

ν, den Neigungswinkel derselben Kante zur Axe b;

ρ, den Neigungswinkel der orthodiagonalen Polkante zur Axe a;

σ, den Neigungswinkel der Mittelkante zur Axe b;

X, den Neigungswinkel, welchen die Fläche mit der die Axen a u. b enthaltenden Ebene bildet (Winkel zum klinodiagonalen Hauptschnitte);

Y, den Neigungswinkel, welchen die Fläche mit der die Axen a u. c enthaltenden Ebene bildet (Winkel zum orthodiagonalen Hauptschnite);

und Z, den Neigungswinkel, welchen die Fläche mit der die Axen b u. c enthaltenden Ebene bildet (Winkel zum basischen Hauptschnitte)

und 2) in der negativen Hemipyramide dieselben Winkel mit denselben Buchstaben, mit Hinzufügung eines Accentes zu denjenigen, welche einer Änderung in ihrer Grösse unterworfen sind (namentlich zu μ', ν', X', Y' und Z'), so erhalten wir durch Rechnung:

für die Haupt-monoklinoëdrische Pyramide $\pm$ P

$$a:b:c = 1{,}06611 : 1 : 0{,}45830.$$

$$\gamma = 40°30'$$
$$X = 25°25'$$
$$Y = 79°28'$$
$$Z = 83°30'$$
$$\mu = 64°48'$$
$$\nu = 74°42'$$
$$\rho = 23°16'$$
$$\sigma = 24°37'$$
$$X' = 52°\ 4'$$
$$Y' = 42°\ 0'$$
$$Z' = 42°33'$$
$$\mu' = 19°35'$$
$$\nu' = 20°56'$$

Wenn man das obenangeführte Verhältniss der Axen der Hauptform annimmt, so ergeben sich folgende Winkel:

	durch Rechnung	durch Messung
$o:o$ =	129°10′	129°55′
$o:M$ =	147°30′	147°39′
$o:P$ =	96°30′	96°40′
$o:y$ =	115°25′	
$o:x$ =	111°55′	111°30′
$M:P$ =	116° 0′ / 64° 0′	115°57′

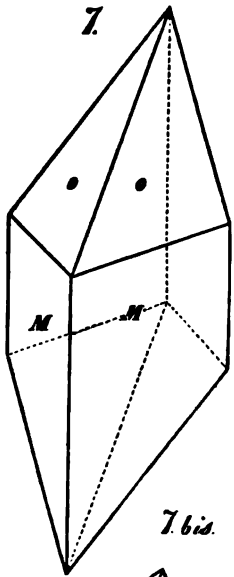
	durch Rechnung	durch Messung
$x:P$ =	134°52′	135°17′
$x:M$ =	87°29′ / 92°31′	92°30′
$x:y$ =	150°25′	
$y:M$ =	104°13′	103°45′
$y:P$ =	105°18′	105°40′
$M:M$ =	70°25′ / 109°35′	109°33′

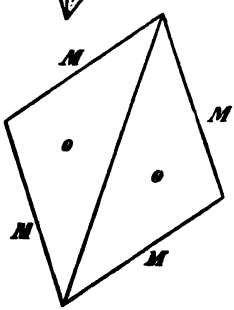
II. Isonitrophensäure.

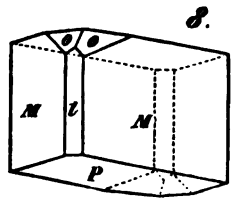
1. Freie Säure. Von dieser Säure erhielt ich Kristalle beider von meinem Collegen beobachteten und beschriebenen Modificationen, über deren Auftreten ich auf seine Abhandlung verweise, und für welche ich auch seine Bezeichnungen «farblose und gefärbte Modificationen» beibehalte. Die kristallographische Untersuchung, deren Details weiter unten folgen, hat ergeben, dass beide Modificationen nicht nur zu einem und demselben Kristall-Systeme (monoklinoëdrischen), sondern wahrscheinlich auch zu einer und derselben Kristallreihe gehören, obgleich ich den Winkel des Prismas *M* bei der farblosen Modification um einen Grad grösser als bei der gefärbten fand. Ihre monoklinoëdrischen Hemipyramiden sind aber sehr verschieden, so dass man ohne Kenntniss von ihrer vollkommenen chemischen Identität die beiden Formen unbedingt für charakteristisch verschieden halten würde. Diese chemische Identität hat mich veranlasst, alle gegenseitigen Beziehungen der beiden Kristallformen aufzusuchen, und dabei hat sich ergeben, dass die beiden Hemipyramiden in einem sehr einfachen Verhältnisse zu einander stehen, indem die

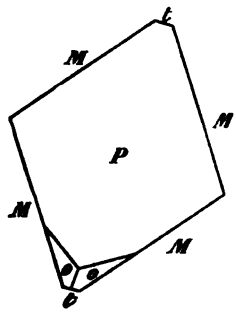
Hauptaxe der Hemipyramide der gefärbten Modification zwei Mal grösser ist, als die der farblosen. Berechnet man ferner für die farblose Modification die Winkel aus dem Verhältnisse der Axen, welches ich für die gefärbte aus den Messungen abgeleitet habe, so erhält man Zahlen, welche genau genug mit den durch Messung erhaltenen übereinstimmen, um es wahrscheinlich zu machen, dass die Prismen beider Modificationen einen und denselben Winkel haben, und dass die von mir gefundene Verschiedenheit von 1 Grade im Mittel nur als eine Folge der unvollkommenen Beschaffenheit der Kristalle zu betrachten ist. Ob dies wirklich der Fall ist, können nur spätere Messungen an vollkommeneren Kristallen entscheiden; die meinigen theile ich in der folgenden detaillirten Beschreibung der beiden Modificationen gerade dieser Unbestimmtheit wegen ganz ausführlich mit.

a) Gefärbte Modification. Die aus Äther kristallisirten Kristalle waren ziemlich gross, durchsichtig und von bräunlichrother Farbe; ein auf Kristallen der farblosen Modification aufsitzender, und gleich ihnen aus wässriger Lösung erhaltener Kristall hatte eine rein hellrothe Farbe und zeigte die Flächen *t* und *P*, welche ich bei den aus Äther kristallisirten nicht vorfand. Dieser besonders gut ausgebildete Kristall ist durch die untenstehende Figur 8 dargestellt, während Fig. 7 die aus Äther kristallisirte Form ist. Die Kristalle der gefärbten Modification sind vollkommen spaltbar nach der Fläche der Haupt-monoklinoëdrischen Hemipyramide $o = +P$; sie bieten die aus den beistehenden Figuren ersichtlichen Combinationen dar.









In diese Combinationen treten folgende Formen ein:

Basisches Pinakoid.

$P = \ldots\ldots oP$

Positive Haupt-monoklinoëdrische Hemipyramide.

$o = \ldots\ldots + P$

Rhombisches Prisma.

$M = \ldots\ldots \infty P\frac{1}{2}$

Orthopinakoid.

$t = \ldots\ldots \infty P\infty$

Ich habe 32 Kristalle annäherungsweise gemessen, und dabei erhalten:

$M : M =$

104°43′	104°37′	104°45′
105° 7′	104°19′	104°45′
104° 1′	105°12′	104°29′
104°25′	104°26′	104°23′
103°28′	105° 5′	104°22′
104°20′	103°54′	104° 0′
104°24′	103°57′	104°24′
104°20′	104°35′	104°25′
104°38′	104°21′	104°37′
104° 6′	104° 5′	104° 0′
103°56′	104°10′	104°24′
104°13′	104°52′	104°18′

Im Mittel aus 36 Messungen = 104°23′45″

$o : o =$

124°18′0″ als Mittel aus 15 Beobachtungen an verschiedenen Kristallen.

$P : M =$

$\left\{\begin{matrix} 98° 9′ 0″ \\ 81°51′ 0″ \end{matrix}\right\}$ als Mittel aus Beobachtungen an zwei verschiedenen Kristallen.

Wenn wir diese Werthe als Daten für die Berechnung annehmen, so erhalten wir:

$$a : b : c = 1{,}0338 : 1 : 1{,}5094.$$
$$\gamma = 76°37\tfrac{1}{2}'$$

und ferner:

	durch Rechnung	durch Messung	
$P : t =$	103°22′	104° 5′	auf an einem Kristalle beobachtet, welches in Fig. 8 abgebildet ist, und auf farblosen, aus wässriger Lösung erhaltenen Kristallen aufsass.
$o : P =$	122°14′	121°51′	
$o : M$ Neigung d. Fläche o zur anliegenden vorderen Fläche M	= 135°34′	135°59′	als Mittel aus 6 Beobachtungen an 6 verschiedenen, aus ätherischer Lösung erhaltenen Kristallen.
$o : M' =$ Neigung derselben Fläche o zur hinteren Fläche M	= 91°24′	91° 9′	

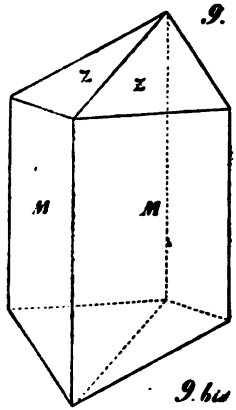


Fig. 9.

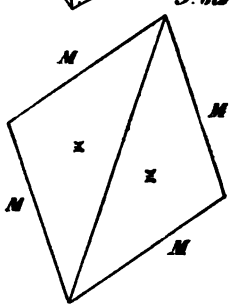


Fig. 9 bis

b) Farblose Modification. Die vollkommen farblosen, nadelförmigen, aus erwärmten wässrigen Lösungen beim Abkühlen ausgeschiedenen Kristalle haben starken Glanz, welcher bei den messbaren, durch langsames Verdampfen wässriger Lösungen erhaltenen und durch organische Verunreinigungen etwas gelblich oder bräunlich gefärbten weniger deutlich hervortritt. Die bei ihnen vorkommende Combination ist aus der nebenstehenden Figur ersichtlich. Durch annähernde Messungen an 19 verschiedenen Kristallen habe ich folgende Werthe erhalten:

$M : M =$

105°56′	105°26′	105°42′
105°55′	104°46′	105°33′
104°30′	104°36′	104°53′
104°50′	105°49′	105°35′
105°29′	105°34′	105°28′
105°26′	105°39′	105°23′
105°20′	105°34′	105°40′
105°25′	105° 7′	105°47′
105°29′	105°35′	104°51′
105°29′	105°45′	105°50′

Im Mittel aus 30 Messungen = 105°23′

$z : z$

143°54′
143°30′
143°52′

Im Mittel = 143°45′

$z : M =$

Neigung der Fläche z zur anliegenden vorderen Fläche M:
114°39′
114°22′
114°49′

Im Mittel = 114°37′

$z : M'$

Neigung der Fläche z zur hinteren Fläche M:
94°24′
94°28′
94°48′
94°34′

Im Mittel = 94°34′

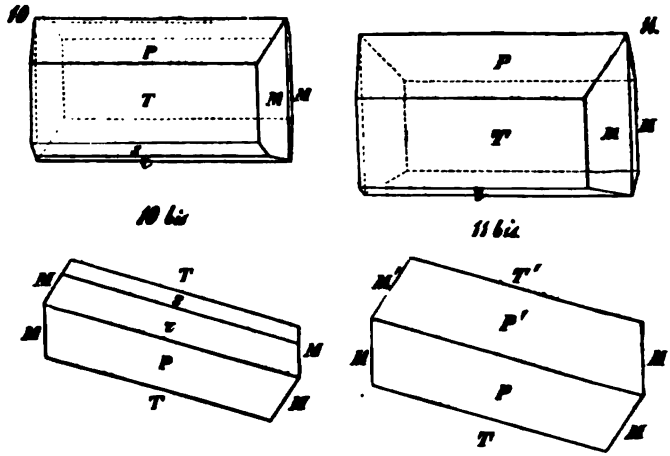
Durch Vergleichung der monoklinoëdrischen Hemipyramide *z* der farblosen Modification mit der Hemipyramide *o* der gefärbten, erhält man für erstere den ganz einfachen Ausdruck:

$$z = (\tfrac{1}{2}\,a : b : c) = \tfrac{1}{2}P.$$

Durch Berechnung der Winkel der farblosen Modification aus den für die gefärbte angegebenen Axenverhältnissen erhält man endlich Zahlen, welche den durch directe Messung der farblosen Kristalle erhaltenen sehr nahe kommen.

	durch Rechnung	durch Messung
$z:z$	$= 143°37'$	$143°45'$
$z:M$	$= 114°15'$	$114°37'$
$z:M'$	$= 94°44'$	$94°34'$.

2. Neutrales Natriumsalz mit 8 Aequiv. Kristallwasser. Die Kristalle dieses Salzes sind in frischem Zustande vollkommen durchsichtig und braungelb von Farbe, beim Liegen an der Luft aber verändern sie sich sehr bald durch Wasserverlust, indem sie undurchsichtig und rein gelb von Farbe werden, ohne jedoch zu zerfallen. Ihre Form gehört dem monoklinoëdrischen Systeme an; sie sind mehr oder weniger tafelförmig und fast alle Zwillinge. Die beistehende Figur 10 stellt einen einfachen, und Fig. 11 einen Zwillingskristall dar.



Für die bei diesen Kristallen sich findenden Formen erhält man, nach der Naumann'schen Bezeichnungsweise, folgende kristallographische Zeichen:

$$M = \infty P$$
$$T = \infty P\infty$$
$$r = +P\infty$$
$$s = +2P\infty$$
$$P = oP.$$

Durch annähernde Messungen habe ich erhalten:

$$M : M = \text{ungefähr} \left\{ \begin{matrix} 149°20' \\ 30°40' \end{matrix} \right\}$$
$$P : T = \quad » \quad 126°24'$$
$$r : T = \quad » \quad 101°21'.$$

Wenn wir diese drei Messungen als Daten annehmen, so erhalten wir durch Rechnung:

$$a : b : c = 3{,}42097 : 4{,}53119 : 1$$
$$\gamma = 53°36'.$$

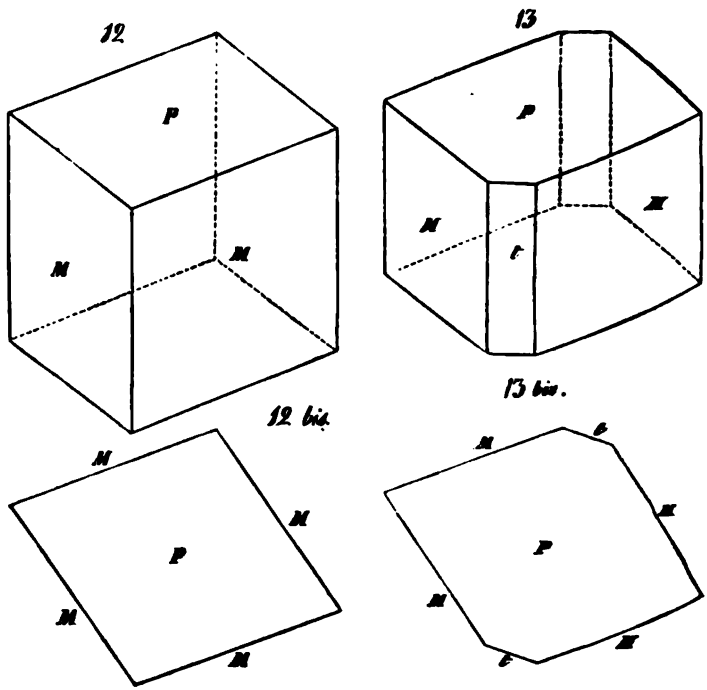
Ferner erhalten wir:

	durch Rechnung		durch Messung
$M : T$	$= 105°20'$	ungefähr	$105°20'$
$P : T$	$= 126°24'$	»	$126°24'$
$r : T$	$= 101°21'$	»	$101°21'$
$s : T$	$= 138°43'$	»	$138°47'$
$P : M$	$= 99°\ 2'$	»	$99°\ 6'$
$r : M$	$= 92°59'$	»	
$M : M$	$= 149°20'$	»	$149°20'$

Bei den Zwillingskristallen ist die Zusammensetzungsebene die Fläche des Orthopinakoids $T = \infty P\infty$; die wichtigsten Winkel dieser Zwillinge sind ungefähr folgende:

$$P : P' = 107°12'$$
$$r : r' = 157°18'$$
$$M : M' = 149°20'$$

3. Aethylsalz. Die Kristalle dieser Substanz haben in frischem Zustande glänzende und glatte Flächen, an der Luft aber werden diese sehr bald durch langsame Verdunstung trübe. Sie bieten die Form eines rhombischen Prismas M dar, dessen stumpfe Kanten durch die Flächen t gerade abgestumpft sind. Die mir übergebenen Kristalle hatten meistens abgebrochene Enden, an einigen aber beobachtete ich eine schiefe Endfläche, welche auf die stumpfe Kante des Prismas M gerade aufgesetzt ist, so dass sie mit der Fläche t eine horizontale Kante bildet. Alle diese Verhältnisse sind aus den beistehenden Figuren deutlich zu ersehen.



Die Kristalle scheinen also dem monoklinoëdrischen Systeme anzugehören. Als Mittel aus mehreren annäherungsweise angestellten Messungen erhielt ich folgende Winkel:

$$M:M = \text{ungefähr} \left\{ \begin{matrix} 104° \ 7' \\ 75°53' \end{matrix} \right\}$$
$$P:M = \text{»} \quad 111°41'$$
$$P:t = \text{»} \quad 117°50'$$
$$M:t = \text{»} \quad 142° \ 2'$$

Wenn wir die Winkel 104°7′ und 111°41′ als Daten annehmen, so berechnet sich:

$$P:t = 117°56'13''.$$

(Aus dem Bulletin phys.-mathém. T. XVII. N° 18.)

$\frac{26 \text{ Novembre}}{8 \text{ Décembre}}$ 1858.

Sur l'expression de la résistance de l'air au mouvement des projectiles sphériques; par le colonel d'artillerie MAYEFSKY.

I.

Les recherches des lois de la résistance de l'air, qui servent de base au calcul du mouvement des projectiles de l'artillerie, remontent, comme on sait, à une époque très reculée, mais elles n'ont pu, jusqu'à ce jour, conduire à un résultat satisfaisant pour la pratique. On supposait longtemps la résistance exercée par l'air sur les projectiles proportionnelle au carré de la vitesse, quoique les expériences de Robins et de Hutton aient fait voir qu'elle croissait plus rapidement et qu'Euler [1]) ait admis pour cette résistance une expression proportionnelle au carré et au bicarré de la vitesse.

Dans ces derniers temps M. le général Didion, dans son excellent traité de balistique, a exposé avec tous les détails nécessaires les recherches sur les lois de la résistance de l'air et a rendu les applications

1) Nouveaux principes d'artillerie de Robins, commentés par Léonard Euler, traduits de l'allemand par Lombard. 1783. Page 365.

de la balistique au tir des bouches à feu faciles et promptes. En discutant les résultats des expériences de Hutton et de celles de la commission des principes du tir de Metz exécutées en 1839 et 1840, il est parvenu à représenter la résistance de l'air par une formule à deux termes dont le premier est proportionnel au carré et le second au cube de la vitesse. La formule adoptée par M. Didion est[2]):

$$\rho = 0{,}027\,\pi R^2 \frac{\delta}{\delta_1} v^2 \left(1 + \frac{v}{435}\right),$$

le mètre et le kilogramme étant pris pour unités, ou

$$\rho = 0{,}000577\,\pi R^2 \frac{\delta}{\delta_1} v^2 \left(1 + \frac{v}{1426}\right),$$

le pied et la livre russes[3]) étant pris pour unités, dans laquelle v est la vitesse, R le rayon du projectile sphérique, δ la densité de l'air au moment de l'expérience, δ_1 la densité moyenne de l'air[4]) et ρ la résistance.

M. le colonel d'artillerie sarde Paul de S^t-Robert, reprenant les résultats des expériences de Metz de 1839 et 1840, les représente, dans son savant mémoire sur le mouvement des projectiles dans les

---

2) Lois de la résistance de l'air sur les projectiles par Is. Didion. 1857.

3) 1 pied (12 pouces) = 0,30479 mètre ; 1 livre = 0,40952 kilogramme.

4) M. Didion prend pour la densité moyenne de l'air le poids du mètre cube d'air 1,208 kilogramme à la pression barométrique 0,750 mètre, à la température 15° centigrades et à moitié saturé de vapeurs d'eau. Dans l'expression de la résistance de l'air en mesures russes, nous avons adopté pour la densité moyenne de l'air le poids d'un pied cube d'air 0,0848 livre à la pression barométrique de 30 pouces, à la température de 12° Réaumur et à moitié saturé d'eau.

milieux résistants, par une formule à deux termes dont le premier est proportionnel au carré et le second au bicarré de la vitesse. La formule adoptée par M. de St-Robert et basée sur les données des expériences de Metz est :

$$\rho = 0{,}03874\,\pi R^2 \frac{\delta}{\delta_1} v^2 \left[1 + \left(\frac{v}{696}\right)^2\right],$$

le mètre et le kilogramme étant pris pour unités, ou

$$\rho = 0{,}000828\,\pi R^2 \frac{\delta}{\delta_1} v^2 \left[1 + \left(\frac{v}{2282}\right)^2\right],$$

le pied et la livre étant pris pour unités.

II.

Les lois de la résistance de l'air déduites des expériences sus-mentionnées, étant appliquées à la résolution des questions de la balistique, donnent des résultats conformes à ceux que l'on obtient dans le tir immédiat des canons et des obusiers lorsque les distances du tir ne dépassent pas certaines limites. Les vitesses initiales des projectiles lancés sous de grands angles de projection des mortiers, n'ayant pas été déterminées directement au moyen de pendules balistiques, avant l'adoption des appareils électro-balistiques, les résultats de l'application des lois de la résistance de l'air ne pouvaient être vérifiés par le tir même des mortiers.

La nécessité de tirer dans la dernière guerre à de très grandes distances, avec de fortes charges, sous de grands angles de projection et d'étendre à cet ef-

fet les tables de tir, nous a fait reconnaître l'insuffisance des lois de la résistance de l'air déduites des expériences en question ; les portées que l'on en déduit sont de beaucoup au-dessous de la réalité. Ces lois donnent aussi des portées trop faibles lorsqu'on les emploie pour calculer les trajectoires des projectiles lancés des mortiers avec de faibles charges, si l'on se sert des vitesses initiales de ces projectiles obtenues directement en Belgique en 1853 au moyen de l'appareil électro-balistique de M. le capitaine Navez.

III.

Actuellement on a entrepris à Metz de nouvelles expériences sur la résistance de l'air avec les appareils électro-magnétiques de M. Navez, qui permettent d'obtenir les vitesses des projectiles en deux points de la même trajectoire. Nous ne connaissons que les résultats obtenus en 1856 et 1857 avec le canon de 8 de place, celui de 24 de siège et l'obusier de 22^{c} en fonte aux charges qui variaient depuis $^{1}/_{40}$ du poids du projectile jusqu'à $^{1}/_{2}$ de ce poids. On a déterminé pour chaque coup les vitesses en deux points de la trajectoire espacés de 50 à 100 mètres et on a calculé pour chacune des vitesses moyennes, obtenues ainsi à chaque coup, la valeur du coefficient ρ' par lequel il faut multiplier le produit du carré de la vitesse par la section du grand cercle, pour avoir la résistance éprouvée par le projectile sous cette vitesse. Ces résultats se résument ainsi qu'il suit :

Bouches à feu.	Nombre de coups.	Vitesses en mètres.		Valeurs de ρ'.	
Canon de 24	20	129,1		0,0292	
Obusier de 22c..	21	191,3	La moyenne	0,0214	La moyenne
Canon de 8	22	202,6	de 75 coups	0,0264	de 75 coups
» » 24	32	214,9	204,7	0,0317	0,0273
Obusier de 22c..	21	280,8		0,0373	
Canon de 24	22	318,3		0,0467	
Obusier de 22c..	38	354,4		0,0537	
Canon de 24	26	384,8		0,0635	
» » 8	21	395,6		0,0643	
» » 24	40	461,8		0,0711	
» » 24	25	554,7		0,0729	
» » 8	21	595,6		0,0667	

Quelques irrégularités observées dans la marche des premiers appareils électro-magnétiques, perfectionnés depuis, font voir que les résultats de ces expériences ne peuvent pas être considérés comme incontestables, et en les appliquant au calcul des trajectoires correspondantes à de fortes charges et aux grands angles de projection, il en résulte des portées à la vérité plus considérables que celles que l'on déduit d'expériences anterieures avec le pendule balistique ordinaire, mais toujours plus faibles que les portées réelles.

Il est à désirer que la solution complète de l'importante question de la résistance de l'air soit donnée par les expériences en cours d'exécution à Metz; mais avant qu'elles ne soient terminées il nous paraît utile d'avoir une expression empirique de la résistance dont l'emploi fournisse des résultats conformes à ceux que l'on obtient directement dans le tir. Si les formules ne représentent pas les résultats directs du tir, la balistique entre purement dans le domaine

des sciences abstraites et ne peut être d'aucune utilité pour le service de l'artillerie.

IV.

Outre le moyen d'apprécier la résistance de l'air par la diminution de la vitesse des projectiles en deux points de leur trajectoire, qui jusqu'à ce jour n'a pu donner des résultats tout-à-fait satisfaisants, on aurait pu déduire la loi de la résistance exercée sur les projectiles sphériques concentriques, de l'équation de la trajectoire donnée par ses ordonnées observées à de différentes distances du point de départ du projectile; mais pour que cette méthode fût satisfaisante il faudrait que les trajectoires observées appartinssent à des projectiles lancés avec de fortes charges, sous de grands angles de projection, ce à quoi s'oppose l'impossibilité de mesurer des ordonnées trop élevées.

Pour obvier en quelque sorte à cette difficulté, nous avons fait dans le courant de cette année des expériences proposées par notre comité de l'artillerie et ordonnées par le Grand-Maître de l'artillerie sur les trajectoires des boulets de 24, aussi concentriques que possible, tirés d'un canon de 24 en bronze tout neuf, avec des charges différentes, sous des angles de projection tels que leurs ordonnées pouvaient être observées par le passage des projectiles dans des filets tendus de distance en distance. Outre les valeurs des ordonnées, nous avons observé à chaque coup la vitesse du projectile, à une distance déterminée de la tranche de la bouche, au moyen de l'appa-

reil électro-balistique de M. Navez[5]), et nous avons mesuré la direction du projectile au départ au moyen d'une planchette mince en bois, recouverte d'une feuille de plomb, et placée à une distance de 5,217 sagènes[6]) de la tranche de la bouche. Chaque projectile était pesé et son diamètre déterminé par la moyenne prise sur six diamètres différents. On notait au commencement de chaque expérience et plusieurs fois pendant sa durée la température, la hauteur du baromètre et le degré d'humidité au moyen de l'hygromètre de Régnault pour en déduire les densités de l'air.

Les résultats de ces expériences sont insérés dans les tableaux ci-annexés.

V.

Les valeurs de la résistance de l'air ne pouvant être déterminées d'une manière précise par l'observation seule des trajectoires n'ayant qu'une faible étendue, nous nous sommes servi en outre des portées moyennes obtenues sur un assez grand nombre de coups tirés des bouches à feu de plusieurs calibres, avec des charges en usage, sous des angles de projection variant dans des limites très étendues, et

5) L'appareil de M. Navez, employé dans ces expériences, a été construit à Liège avec les derniers perfectionnements apportés dans l'appareil par l'inventeur. Le disjoncteur de l'appareil a été fait à Metz d'après le projet de M. le capitaine Vignotti, qui dans les expériences de la commission des principes du tir à Metz, est spécialement chargé de faire fonctionner les appareils électro-magnétiques.

6) 1 sagène (7 pieds) = 2,13356 mètres.

nous avons cherché l'expression de la résistance de l'air la plus propre à représenter les résultats du tir contre des filets tendus à différentes distances et les portées obtenues sous différents angles de projection.

La formule de la résistance de l'air sur les projectiles sphériques que nous avons trouvée pour représenter les résultats du tir des bouches à feu, est la suivante :

$$\rho = 0{,}012\pi R^2 \frac{\delta}{\delta_1} v^2 \left[1 + \left(\frac{v}{200}\right)^2\right],$$

le mètre et le kilogramme étant pris pour unités, ou

$$\rho = 0{,}000256\pi R^2 \frac{\delta}{\delta_1} v^2 \left[1 + \left(\frac{v}{656}\right)^2\right],$$

le pied et la livre étant pris pour unités.

VI.

Pour montrer l'accord de cette formule avec les résultats des observations, nous l'avons appliquée au calcul des ordonnées des trajectoires observées dans le tir du canon de 24 contre des filets, avec des charges différentes, sous des angles de projection compris entre 1°46′ et 5°43′, et au calcul des portées et des durées des trajets dans le tir de plusieurs bouches à feu, sous différents angles de projection.

Ces résultats sont insérés dans les tableaux ci-joints, où, en regard des portées observées et des portées calculées d'après notre formule, figurent les portées calculées d'après celle de M. Didion.

Les portées et les durées des trajets insérées dans le dernier tableau, sous des angles de projection qui ne dépassent pas 15°, ont été calculées en considé-

Charge de 3 livres

N° des trajectoires.	Projectile. Diamètre.	Projectile. Poids.	Densité de l'air.	Vitesse du projectile à la distance de 12,5 sag. de la tranche de la bouche, observée au moyen de l'appareil de M. Navez.	sag 5,21
	Pouces.	Livres.	Livres.	Pieds.	Piec
1	5,88	29,99	0,0827	1052	1,5.
2	5,88	29,52	—	1044	1,6(
3	5,88	29,48	—	1062	1,6.
4	5,88	30,15	0,0826	1076	1,6(
5	5,88	29,65	—	1060	1,6:
6	5,88	30,04	—	1054	1,6.
7	5,88	29,87	0,0827	1034	1,6:
8	5,88	29,75	—	1055	1,6(
9	5,88	29,48	—	1042	1,6(
10	5,88	29,45	—	1037	1,6:
11	5,88	29,73	0,0828	1072	1,6:
12	5,88	29,74	0,0814	1077	1,6:
13	5,88	29,78	—	1077	1,5:
14	5,88	29,24	—	1067	1,6:
15	5,88	29,89	0,0815	1082	1,6:
16	5,88	29,48	—	1045	1,6(
17	5,88	29,44	—	1060	1,6:
18	5,88	29,95	0,0816	1046	1,6:
19	5,88	30,03	—	1061	1,6(
20	5,88	29,93	—	1046	1,6(
21	5,88	29,90	0,0819	1077	1,5:
22	5,88	29,29	—	1032	1,5:
23	5,77	29,58	—	1052	1,6(
24	5,77	29,83	0,0820	1042	1,5:
25	5,77	30,02	—	1065	1,5:
Moy.	5,88	29,69	0,0821	1056	1,61

Charge de 1,5 livres. Inclinaison du canon 3°30′.

N° des trajectoires.	Projectile. Diamètre.	Projectile. Poids.	Densité de l'air.	Vitesse du projectile à la distance de 10 sag. de la tranche de la bouche, observée au moyen de l'appareil de M. Navez.	Ordonnées des trajectoire distances de sag. 5,217	sag. 50	sag. 100	sag. 150
	Pouces.	Livres.	Livres.	Pieds.	Pieds.	Pieds.	Pieds.	Pieds.
1	5,87	29,49	0,0839	703	2,207	17,92	28,56	30,12
2	5,87	29,75	—	696	2,221	16,92	25,75	23,67
3	5,87	29,52	0,0842	706	2,250	17,00	25,56	23,12
4	5,87	29,75	—	718	2,283	18,42	28,71	26,63
5	5,87	29,33	0,0838	723	2,249	18,42	30,63	34,37
6	5,87	29,25	—	698	2,210	17,67	27,98	27,79
7	5,87	29,48	0,0841	711	2,187	17,48	26,31	25,08
8	5,87	29,28	—	699	2,200	18,40	26,56	28,04

ts.
35
04
55
50
23
45
30
04
05
18
25
35
04
35
33
01
25
20
04
01
08
35
00
30
33
11

8 81

F
2
11
10
11
28
18
15
1

rant les trajectoires comme un seul arc. Les trajectoires dont l'angle de projection était de 30° ont été divisées, lorsqu'on leur appliquait l'expression proposée de la résistance de l'air, en plusieurs arcs choisis ainsi qu'il suit: de 30° à 25°, de 25° à 15°, de 15° à —15°, de —15° à —25°, de —25° à —30°, de —30° à —35°, de —35° à —40°, de —40° à —45° et de —45° à —50°. Pour obtenir dans l'application de la formule de la résistance de l'air de M. Didion au tir, sous de grands angles de projection, les plus grandes portées possibles, les trajectoires ont été considérées comme un seul arc et calculées avec les vitesses initiales déduites des vitesses observées d'après notre formule de la résistance. La portée du mortier belge de 20^{c}, comme résultante d'une petite vitesse initiale, a été calculée en considérant la trajectoire comme un seul arc. Dans le calcul des trajectoires, sous de grands angles de projection, la densité de l'air a été prise pour chaque arc moyenne entre celles qui correspondaient au commencement et à la fin de l'arc.

—

D'après les deux tableaux ci-dessus on voit que l'expression que nous venons de donner de la résistance de l'air contre les projectiles sphériques

$$\rho = 0{,}012\,\pi R^2 \frac{\delta}{\delta_1} v^2 \left[1 + \left(\frac{v}{200}\right)^2\right],$$

le mètre et le kilogramme étant pris pour unités, ou

$$\rho = 0{,}000256\,\pi R^2 \frac{\delta}{\delta_1} v^2 \left[1 + \left(\frac{v}{656}\right)^2\right],$$

le pied et la livre étant pris pour unités, représente les observations avec une approximation suffisante pour la pratique et que cette approximation est bien au-dessus de celle qui découle des formules de la résistance de l'air adoptées jusqu'à présent.

(Tiré du Bulletin phys.-mathém. T. XVII N° 22.)

26 November / 8 December 1858.

Über die önanthol-schweflige Säure; von D. MENDELEJEF.

Um die Kenntniss derjenigen Verbindungen, die bei der Einwirkung der zweifachschwefligsauren Alkalien auf Aldehyde entstehen *), zu vervollständigen, suchte ich Säuren, welche diesen alkalischen Verbindungen entsprechen, zu erhalten. Zur ersten Untersuchung nahm ich Önanthol oder Aldehyd der Önanth-Säure $C^{14}H^{14}O^2$ und aus ihr erhielt ich die önanthol-schweflige Säure.

Durch Einwirkung des Chlor-Bariums auf eine Lösung des reinen önanthol-schwefligsauren Natriums, $C^{14}H^{13}NaS^2O^6 + 2H^2O^2$, erhält man einen weissen Niederschlag, wie es schon Bertagnini gezeigt hat. Wenn schwache Lösungen gemischt werden, so erscheint dieser Niederschlag in Form von krystallinischen, glänzenden Schuppen; aus starken Lösungen erhält man aber eine amorphe Masse. Der Niederschlag ist in Wasser wenig löslich. Die Analyse dieses Barimsalzes ergab Folgendes:

*) Bertagnini, Annalen der Chemie und Pharmacie, 1853, T. LXXXV, p. 179 und 268.

1) 0,7795 Grm. Substanz gaben, mit Schwefelsäure geglüht, 0,3705 schwefelsauren Barytes.

2) 1,925 Substanz gaben auf dieselbe Weise behandelt 0,943 schwefelsauren Barytes.

3) 0,8959 Substanz gaben 0,4202 schwefels. Barytes.

4) 2,4555 Grm. Salzes gaben nach dem Kochen mit Kalilauge und Salpetersäure und nach dem Niederschlagen durch Chlor-Baryum, 2,3240 schwefelsauren Barytes.

5) 0,5943 Salzes gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,7423 Kohlensäure und 0,2819 Wasser.

6) 0,3001 Substanz gaben 0,3763 Kohlensäure.

Diese Zahlen führen zu der Formel $C^{14}H^{13}BaS^2O^6$:

	berechnet.	gefunden.
Kohlenstoff	34,219	34,1; 34,2
Wasserstoff	5,296	5,3
Baryum	27,896	27,9; 28,5; 27,6
Schwefel	13,035	13,0
Sauerstoff	19,554	—
	100,000	

Wenn man dieses Baryumsalz mit einer äquivalenten Masse verdünnter Schwefelsäure begiesst, und diese Mischung einige Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt, erhält man im Niederschlage eine Mischung von schwefels. Baryt und önanthol-schwefligs. Baryum, in der Lösung bleibt aber eine Mischung von Schwefelsäure und önanthol-schwefliger Säure.

Die zweite entsteht durch eine doppelte Zersetzung:

$$2(C^{14}H^{13}BaS^2O^6) + H^2S^2O^8 = 2(C^{14}H^{13}HS^2O^6) + Ba^2S^2O^8.$$

Die Gegenwart der önanthol-schwefligen Säure in der Lösung erfährt man durch die Bildung des krystallinischen Natriumsalzes (welches sich durch die geringe Lösbarkeit im Wasser, Spiritus und besonders in Salzlösungen auszeichnet) bei Einwirkung der concentrirten Lösungen von NaCl, $Na^2S^2O^8$ und $Na^2C^2O^6$. Hierbei entsteht eine doppelte Zersetzung:

$$Cl^{14}H^{13}HS^2O^6 + NaCl = C^{14}H^{13}NaS^2O^6 + HCl.$$

Die sich bildenden Krystalle lösen sich beim schwachen Erwärmen auf, vergrössern sich beim Erkalten und haben überhaupt alle Eigenschaften des, durch Bertagnini erhaltenen Salzes. Dieses, durch Krystallisation gereinigte, Salz ergab durch Analyse Folgendes:

1) 1,6418 Substanz gaben mit Schwefelsäure geglüht 0,4823 schwefelsaures Natron, was 9,5% Natrium entspricht. Aus der Formel $C^{14}H^{13}NaS^2O^6 + H^2O^2$ erhält man 9,746%.

2) 0,9920 des, zum zweiten Male bereiteten, Salzes gaben 0,2943 schwefels. Natron, oder 9,6% Natrium.

3) 0,4002 Substanz gaben, nach dem Verbrennen mit chroms. Bleioxyd, 0,5150 Kohlensäure, oder 35,5% Kohlenstoff. Berechnet 35,593%.

Eine reinere önanthol-schweflige Säure kann man bereiten, wenn man schweflige Säure in ein Gefäss mit Wasser und Önanthol durchlässt, wobei sich Önanthol mit schwefliger Säure verbindet.

$$C^{14}H^{14}O^2 + S^2O^4 = C^{14}H^{14}S^2O^6$$

und die sich bildende önanthol-schweflige Säure löst sich in Wasser auf. Ihre Lösung bildet mit einer concentrirten Lösung des Chlor-Natriums önanthol-

schwefligsaures Natrium (die Analyse ergab 9,8% und 9,7% Natrium). In der durchfiltrirten Flüssigkeit kann man leicht freie Salzsäure entdecken.

Es ist mir nicht gelungen önanthol-schweflige Säure ohne Wassergehalt zu bereiten, da sich ihre Lösung beim Erwärmen und auch beim Verdichten unter der Glocke der Luftpumpe in Önanthol und in schweflige Säure zerfällt.

Önanthol-schweflige Säure löst die Hydrate des Zinkoxydes und des Kupferoxydes auf, verdrängt Kohlensäure, Schwefel- und Salzsäuren aus den Lösungen der Natriumsalze, wobei sich $C^{14}H^{13}NaS^2O^6 + 2H^2O^2$ bildet. Mit den Salzen des Kalium und Ammonium (nur die kohlensauren Salze ausgenommen) aber tritt es schwierig in doppelte Zersetzung, denn die $C^{14}H^{13}KS^2O^6 + 2H^2O^2$ und $C^{14}H^{13}(NH^4)S^2O^6$ krystallisiren sich viel schwieriger, als das $C^{14}H^{13}NaS^2O^6 + 2H^2O^2$. Die önanthol-schweflige Säure und die Lösungen ihrer Salze bilden Niederschläge aus den Lösungen der Salze des Baryum, Blei, Calcium und Strontium.

Wahrscheinlich sind alle Aldehyde der einbasischen Säuren $C^{2n}H^{2m}O^{2p}$ fähig, ähnliche aldehyd-schweflige Säuren $C^{2n}H^{2m}S^2O^{4+2p}$ zu bilden. Ich habe schon benzo-aldehyd-schweflige Säure erhalten.

Das Vorhandensein der aldehyd-schwefligen Säure bestätigt einigermassen die Analogie der Reactionen zwischen den Aldehyden und den Alkoholen, denn die aldehyd-schwefligen Säuren verhalten sich zu den Aldehyden wie Äthersäuren zu den Alkoholen. Z. B. wie man aus $C^4H^6O^2 — C^4H^5HS^2O^6$ erhält, so erhält man aus $C^{14}H^{14}O^2 — C^{14}H^{13}HS^2O^6$. Beide Säuren sind

einbasisch und werden aus zwei basischen Säuren und organischen Verbindungen erhalten. Die, durch Bertagnini erhaltenen, Verbindungen sind nichts anderes, als Alkalisalze solcher aldehyd - schwefligen Säuren.

(Aus dem Bulletin phys.-mathém. T. XVII. N° 22.)

$\frac{\text{20 Août}}{\text{1 Septembre}}$ 1858.

Sur quelques expériences concernant la mesure des résistances; par M. H. JACOBI.

Dans la séance du 25 septembre a. p. j'avais présenté à l'Académie plusieurs appareils et assemblages de fils servant aux mesures des résistances et consistant de fils d'argentan très-minces (voir Bulletin de la Classe phys.-math. T. XVI p. 271) de longueur déterminée, mais dont la véritable résistance n'avait pas encore pu être mesurée. J'avais en même temps relevé la nécessité de réexaminer les résistances des fils dont j'avais donné les mesures dans mon mémoire lu dans la séance du 21 mars 1849, afin de savoir si la conductibilité de ces fils n'a pas changé depuis 1848 où la dernière série en avait été mesurée et malgré le fréquent usage qui en avait été fait pendant cette époque de dix ans. Ce pénible travail, embrassant la mesure de 88 résistances, dont la somme est équivalente à la résistance d'à peu près 42 kilomètres de fil de platine d'un millimètre d'épaisseur ou à celle de 18,500 de ces unités de résistance par moi introduites et dont l'adoption de la part des savants se propage de plus en plus, ce pénible travail a été fait et achevé dans le courant de cet été, avec une exactitude, si non plus grande, mais certainement pas inférieure à celle, dont les mesures mentionnées et faites il y a dix

ans, ont donné la preuve. Enfin c'est tout dit en affirmant que les mesures toujours répétées à plusieurs reprises et faites d'après une méthode analogue à celle employée par Borda pour les pesées, n'accusent de différences entre elles que dans les limites des erreurs d'observation admissibles et compatibles avec la construction et la sensibilité des instruments employés. J'observe à cette occasion que, si un jour les besoins de la science réclament une plus grande exactitude encore à donner aux mesures de ce genre, elle ne pourra être obtenue qu'en opérant toujours à la même température et avec la même intensité du courant, dont on serait convenu d'avance, une fois pour toute; qu'en donnant aux multiplicateurs la plus grande sensibilité possible; qu'en se rendant tout à fait indépendant des variations du magnétième terrestre; qu'en employant enfin des instruments d'observation comme ceux introduits par MM. Gauss et Weber. N'ayant pas été en mesure de réaliser toutes ces conditions, il s'est trouvé que les observations faites sur les plus petites résistances ne s'accordent entre elles que jusqu'à la troisième décimale, tandis que la cinquième décimale peut être garantie dans les mesures des résistances mille fois plus grandes. La table ci-jointe contient les cinq séries des mesures faites aux différentes époques mentionnées et exprimées en pouces anglais d'un fil de platine de 0″,0355 d'épaisseur. Le rapprochement de ces mesures nous rassure parfaitement sur la crainte que la conductibilité des fils puisse éprouver avec le temps et par l'usage, une altération qui dépasse les limites admises par l'état actuel de la science.

Tab. I.

N° des bobines de résistance.	I série mesurée en août 1846.	II série mesurée en mars 1847.	III série mesurée en oct. 1848.	IV série mesurée en nov. 1848.	V série mesurée en mai 1858.	Moyenne des 5 séries.
45	15,93	15.93	15.92	15,94	15,91	15,926
46	15,82	15,80	15,79	15,78	15,81	15,800
47	15,65	15,63	15,61	15,60	15,65	15.628
48	15,90	15,91	15,89	15,89	15,90	15,898
49	15,83	15,82	15,84	15,82	15,75	15,812
50	16,09	16,10	16,08	16,08	15.91	16,052
51	15,91	15,93	15,94	15.92	15,92	15,925
52	16,03	16,02	16,02	16,00	15,92	15.998
53	15,48	15,43	15,48	15,42	15,17	12,396
54	15,79	15,76	15,76	15,73	15,65	15.738
55	15,89	15,85	15,83	15,84	15,76	15,834
Somme	174,32	174,18	174,16	174,02	173,35	174,01

Tab. II.

N° des bobines de résistance.	I série mesurée en mars 1847.	II série mesurée en oct. 1848.	III série mesurée en déc. 1848.	IV série mesurée en juin 1858.	Moyenne des 4 séries.
56	159,72	159,59	159,54	159,57	159,61
57	159,01	159,00	158,97	158,99	138,99
58	156,32	156,30	156,28	156,25	156,29
59	158,13	158.18	158,17	158,14	158,16
60	159,30	159,28	159,33	159,26	159,29
61	157,36	157,41	157,37	157,35	157,37
62	157,52	157,58	157,57	157,54	157,55
63	156.29	156,33	156,34	156,33	156,32
64	158,41	158,41	158,42	158,42	158,42
65	158,65	158,77	158,76	158,76	158,74
66	158,25	158,30	158,35	158,35	158,31
Somme	1738,86	1739,15	1739,10	1738,96	1739,05

Les nombres qui représentent les autres 66 résistances n'ayant aucun interêt général, n'ont pas été rassemblés dans une table, mais gravés immédiatement sur les boîtes contenant les assemblages des fils. — En outre j'ai fait la comparaison de trois copies de mon étalon normal avec cet étalon normal même. Ces copies, quoique faites par un habile artiste de Leipsic auquel M. Guillaume Weber de Göttingue avait confié l'étalon normal, ne présentent cependant pas un accord aussi parfait que je l'avais espéré et ne pourront être employées sous correction. Ces 88 résistances exactement déterminées et comparées ainsi que les trois copies mentionnées, avec l'étalon normal, seront d'un fréquent emploi dans toutes les recherches galvanométriques; elles peuvent être considérées comme un véritable enrichissement du cabinet de physique où elles seront soigneusement conservées. Cependant je ne passerai pas sous silence, que sans le concours zélé de M. Bolzani, professeur-adjoint de l'Université de Kazan, il ne m'aurait été possible ni d'exécuter ce penible travail, ni de donner aux mesures en question l'exactitude par laquelle elles se distinguent.

(Tiré du Bulletin phys.-math. T. XVII. N° 21.)

$\frac{1}{15}$ December 1854.

Die Salzseen Bessarabiens und der Einbruch des Schwarzen Meeres in dieselben im Jahre 1850; von G. v. HELMERSEN.

(Mit einer Karte.)

Die Bessarabischen Salzseen waren bis zum Jahre 1850 durch eine Sanddüne von dem Schwarzen Meere abgesperrt und gaben, je nach den meteorologischen Zuständen, und insonderheit nach dem reichlichern oder spärlicheren Zuflusse des Schnee- und Regenwassers, grössere oder kleinere Salzernten. Im Anfange jenes Jahres aber erhoben heftige Süd- und Südoststürme die Oberfläche des tobenden Meeres zu einer Höhe, welche das tiefere Niveau der allmälig verdunsteten Seen um 10 bis 12 Fuss engl. übertraf. Diesem Drucke und der Wuth der Wellen konnte die schwache Düne nicht wiederstehn, sie ward an mehreren Stellen zerstört; das Meer strömte durch die entstandenen Lücken und glich das Niveau der Seen mit dem seinigen aus. Kostspielige Füllungen der durchbrochenen Stellen, die zur Absperrung der Seen unternommen wurden, hatten nur den Erfolg, dass sie diese Stellen schützten; allein bei nachfolgenden Stürmen, die von derselben Heftigkeit waren, wie der erste,

brach das erhobene Meer an anderen Orten durch, sich neue Wege zu den einmal eroberten Seen bahnend.

Im Jahre 1852 wurde ich beauftragt, die Seen mit ihren Umgebungen zu untersuchen, die auf der Düne bereits ausgeführten Arbeiten zu besichtigen, und die ferneren, zu gründlicher Abhülfe projektirten, nach einer Prüfung an Ort und Stelle, zu begutachten. Am 20. Juli 1852 langte ich bei den Seen an und im November desselben Jahres stattete ich meinen Bericht ab, welchem das Folgende grösstentheils entnommen ist.

I. Statistische Nachrichten.

a) Die Bessarabischen Salzseen liegen am Nordwestufer des Schwarzen Meeres, zwischen den Mündungen des Dnestr und der Donau, im ehemaligen Kreise von Akkermann, und sind von dem Meere durch eine schmale Sanddüne getrennt, die Péressyp genannt wird. Die Seen haben folgende Namen (siehe die Karte): ***Basyrjan*** mit einem Umfange von 7 Werst; ***Hadschi-Ibrahim***, ***Burnas***, ***Kurudjol;*** die drei letzteren tragen auch wohl collectiv den Namen Burnas und haben zusammen einen Umkreis von beiläufig 25 Werst; ferner ***Alibei*** und ***Schagany*** mit etwa 80 Werst Uferlänge und ***Karatschaùs*** und ***Altynjol*** mit einem Umkreise von 20 Werst. Diese acht Seen hängen mit einander zusammen, bilden daher ein gemeinsames, mannigfaltig ausgebuchtetes Becken, und waren von der Landseite her mit einem über 50 Werst langen Wall und Graben umgeben. Ausser ihnen sind aber noch zwei Seen da: der Grosse und Kleine ***Sassyk***, wegen ihres sum-

pfigen Bodens die *Faulen Seen* genannt (Гнилыя озера). Sie stehen sowohl untereinander als auch mit den obengenannten Seen in keinem Zusammenhange und lagen beide ausserhalb des, dem ehemaligen Bessarabischen Salzbezirk angehörigen Territoriums. Bisher war aus den Sassyks kein Salz gewonnen worden, obgleich sich in ihnen Salzkrusten bilden, allein sie standen unter der Aufsicht der Salineverwaltung, damit eine heimliche Salzgewinnung durch die Bewohner der Ufer, besonders der des Grossen Sassyk, verhütet würde, welcher einen Umkreis von 90 Werst hat. Das Salz wurde nur aus dem *Burnas*, *Alibei* und *Schagany* gewonnen; der *Burnas* gab aber seine letzte Salzernte schon im Jahre 1832 und trocknete nach dieser Zeit völlig aus, wie diess mit dem *Karatschaùs* und *Altynjol* bereits früher, vor dem Jahre 1812, geschehen war. Sie sollen sehr gutes Salz geliefert hahen, und versprachen, da sie aufs neue sich mit Meereswasser gefüllt hatten, reichliche und bequem auszuführende Ernten.

b) Das Territorium der ehemaligen Bessarabischen Salineverwaltung hatte einen Flächeninhalt von 42,568 Dessätinen; von diesen standen 18,899 unter den Seen, deren Buchten und unter Wegen und Strassen, 23,669 Dessätinen aber wurden als Ackerland, als Heuschlag und Weideland benutzt, und zwar waren von jener Zahl 19,036½ Dessätine zum Weideland für das Zugvieh bestimmt, das die nach Salz herbeikommenden Tschumaks vor ihre grossen Karren spannten; diese Fütterung geschah unentgeltlich. Der Rest, 4632½ Dessätinen, wurde verpachtet, durchschnittlich für 46½ Cop. Silb. per Dessätine,

und der gasammte, über 2,000 Rubel Silber betragende Pachtertrag, wurde zum Unterhalt eines Arztes und seines Gehülfen, einer Apotheke, eines Krankenhauses, einer Schlammbadeanstalt, einer Schule für die Kinder der Beamten und des niedern Dienstpersonals der Salineverwaltung, verwendet. Die meisten dieser Einrichtungen waren von dem damaligen Director, Herrn Petrow, getroffen, alle aber von ihm vervollkommnet worden.

c) Die Salzausbeutung begann in den Seen Bessarabiens im Jahre 1819: von dieser Zeit bis 1850 gaben sie ein Quantum von 74,429,350 Pud 25 Pfund Salz, von denen 46,963,392 Pud, 25 Pfund von der Krone und 27,465,958 Pud von Privaten gewonnen wurden.

d) Zu den wesentlichen Verbesserungen und Erweiterungen, welche der damalige Director des Bezirks, Staatsrath Petrow, eingeführt hatte, gehörten: 1) Die Erbauung starker Dämme an den Seen Basyrjan, Hadschider und Altynjol; die Gesammtlänge dieser Dämme beträgt über 5 Werst, und sie schützen die Seen hinlänglich vor der Überfluthung durch süsse, von der Landseite zuströmende Frühlingswasser. In früherer Zeit waren die Seen, durch unzulänglichen Schutz öfter überfluthet worden, und hatten in Folge dessen mehrere Jahre nach einander keine Salzernte gegeben. 2) Die Cernirung des ganzen Bezirks durch einen, beiläufig 50 Werst langen Erdwall mit Graben, wodurch die Verhütung der Defraudation bedeutend erleichtert war. 3) Die Errichtung von Wachen oder Piketen, Cordons genannt, längs dieses Walles, von 5 zu 5 Werst. In den geräumigen, wohnlichen Wacht-

häusern lebte ein Officier mit einigen Grenzreitern, welche sowohl auf der Grenze als auch an den Ufern der Seen den Unterschleif mit Salz zu verhüten hatten. 4) Die Einrichtung einer strengen Controle beim Empfange, dem Aufbewahren und Vertriebe des Salzes. Zu diesem Zwecke wurde die Anzahl der betreffenden Beamten und Diener vermehrt, und die Verwaltungs-Räthe verpflichtet, abwechselnd das Einpassiren der unbefrachteten Fuhren in den Rayon, und das Hinausfahren der mit Salz beladenen persönlich zu beaufsichtigen. Durch diese Einrichtung war es gelungen einen sehr geregelten, sichern Gang dieses Geschäfts herzustellen.

e) Die Salzausbeute aus den Seen lag danieder, weil letztere keine Salzkrusten mehr absetzten. Das Meer war an mehr als hundert Stellen über und durch die zerstörte *Péressyp* in die Seen gedrungen, und unterhielt mit denselben eine offene Verbindung. Das in den Seen verdunstende Wasser ward ungehindert durch neuen Zustrom aus dem Meere ersetzt, und eine Concentrirung der Sole durch Verdunstung, auf diese Weise unmöglich gemacht. So beklagenswerth dieser Zustand für den Augenblick erscheinen mochte, und so sehr man den Ausfall der jährlichen Einnahme für verkauftes Salz vermissen mochte, so war das Ereigniss, meines Erachtens, als ein glückliches anzusehn, weil die Seen, die im Jahre 1843 dem gänzlichen Austrocknen schon nahe gewesen waren, jetzt aufs neue mit Meereswasser versehn, und somit fähig geworden waren, viele Jahre hindurch Salz zu geben, sobald es der Kunst oder der Natur gelungen sein würde, sie wieder vollständig vor dem Eindringen des

Meeres zu schützen. Bis 1855 hatte die Kunst das nicht vermocht und die Natur nicht gemacht. Die beiden Sassyk-Seen haben keine Überfluthung erfahren, setzen Salz ab, sind aber schwierig zu benutzen.

f) Jährlich kamen gegen 15,000 Tschumaks, das heisst Kleinrussische Fuhrleute, mit 40,000 bis 50,000 Fuhren, jede mit zwei Ochsen bespannt, nach Tusly, dem Sitze der Hauptverwaltung des Salzbezirks, um das gewonnene und verkaufte Salz aufzuladen und seinem Bestimmungsorte zuzuführen. Auf jeden Karren oder Fuhre wurden 50 bis 60 Pud (à 40 Pfund) verladen. Die grössere Anzahl dieser Tschumaks war aus Bessarabien; die ersten langten gewöhnlich schon im April, die letzten im September an, so dass in einem Monat durchschnittlich etwa 8000 Fuhren ankamen und abgingen. Obgleich der Andrang zu Zeiten ausserordentlich gross und es daher schwer war, so viele Leute und Zugvieh gehörig zu vertheilen, noch schwerer aber alle die Nachfrage nach Salz schnell zu befriedigen, so hatten die zweckmässigen, von Hrn. Petrow getroffenen Einrichtungen zur Vertheilung der Fuhren auf die verschiedenen Weideplätze und an die vielen Brunnen, und zum schnellen Auf- oder Abladen der Karren, es doch möglich gemacht, dass die Fuhren nie länger als drei mal vierundzwanzig Stunden zu warten brauchten, und dass das Zugvieh immer hinlängliche Nahrung und Wasser hatte. Um dem Wassermangel abzuhelfen, der in früheren Zeiten oft sehr drückend gewesen war, hatte Hr. Petrow die Anzahl der Brunnen bis 80 vermehren lassen. Die Tschumaks, einmal an die neue Ordnung gewöhnt, und deren Vortheile erkennend, begaben sich viel

lieber in den Salinebezirk, als dieses früher der Fall gewesen war. Ausser den Bessarabischen Tschumaks wurden die Seen auch von Fuhrleuten aus Polen, Wolhynien, Podolien, Kiew und Tschernigow besucht. Die Arbeit vertheilte sich aber ganz von selbst auf die Weise, dass die Bessarabischen Tschumaks an den Seen Salz aufluden und in die genannten Gouvernements führten. Nachdem sie es am Bestimmungsorte abgeliefert, luden sie an demselben Getreide auf und führten es nach Odessa. Polnische und andere Tschumaks pflegten dagegen in jenen Provinzen Getreide (vorzüglich Waizen) zu laden, den sie in Odessa ablieferten, um gleich darauf an den Seen, als Rückfracht in die Heimath, Salz zu laden. Von der Grossartigkeit dieses Kreislaufes und Verkehrs konnte man sich eine Vorstellung machen, wenn man auf den Strassen nach jenen Provinzen die Werste langen Züge der Ochsenkarren und, wenn diese stille standen, die kolossalen Heerden von Zugvieh sah, die in der Steppe die Nahrung einnahmen, die ihnen der fruchtbare Boden unentgeltlich darbietet.

Von Jahr zu Jahr erblühte das Salzgeschäft in Bessarabien immer mehr, und wenn irgend etwas eine Störung besorgen liess, so war es der Umstand, dass die Seen im Jahre 1849 durch Verdunstung bereits so eingeschrumpft waren, dass die Befürchtung gänzlichen Austrocknens nahe lag. Diese Befürchtung hatte sogar auf den Gedanken geführt, auf der Peressyp des Alibei eine Schleuse zu bauen, um die Seen von Zeit zu Zeit mit Meereswasser speisen zu können. Die begonnene Arbeit ward 1850 zugleich mit der Düne vom tobenden Meere zerstört.

II. Geologisches.

Das westliche Ufer des Schwarzen Meeres, von Odessa über die Donaumündung bis an den Fuss des Balkangebirges, besteht bekanntlich aus tertiären Gesteinen, die man der obern, jüngern Abtheilung dieser Periode beizählt. Sie bilden auch den *nördlichen* Ufersaum des Schwarzen Meeres und das Flachland der Krym, gewinnen aber ihre grösste Verbreitung und Mächtigkeit in der grossen Niederung, die sich vom Nordfusse des Kaukasus bis zur Mündungsgegend des Don und weit hinauf nach NO. in die Gegenden der untern Wolga und des untern Ural zieht. Sie sind aber auch hier noch nicht abgeschnitten, sondern treten in grosser Verbreitung auch am Ostufer des Kaspischen Meeres auf. Bei Odessa und in dessen Umgebungen kann man deutlich zwei Abtheilungen dieses tertiären Gliedes erkennen, die ich näher bezeichnen will, weil sie in mehrfacher Beziehung von Wichtigkeit sind. Ich wähle dazu einen schönen Durchschnitt, der sich 12 Werst südlich von Odessa befindet, dicht am Ufer des Meeres, an der Stelle wo die Wasserleitung angelegt ward, um Odessa mit gutem Trinkwasser zu versorgen. Das steile, fast senkrechte Ufer ist bis 12 Faden hoch; von seinem Fusse geht ein rasch abfallender, nicht breiter Ufersaum bis ans Meer und besteht aus Sand und Trümmern, die von der hohen Uferwand herabgestürzt sind. In letzterer aber unterscheidet man vier horizontale Lager, welche in absteigender Reihe so aufeinander folgen:

1) Gelber, etwas mergeliger Diluvial-Lehm, der selbst im trocknen Zustande locker ist, leicht im Was-

ser zergeht und beim Abschlämmen nur eine geringe Menge mikroskopisch kleiner Quarzkörner zurücklässt. Er enthält ziemlich viel eckige Bruchstücke von Hornstein und Feuerstein. 7 Fuss mächtig.

2) Bräunlich-rother Diluvial-Lehm, von dem vorhergehenden hauptsächlich nur durch seine Farbe verschieden. 35 Fuss mächtig.

3) Gelber, poröser, leicht verwitternder Kalkstein, identisch mit dem bei Odessa und Ovidiopol vorkommenden, fast ganz aus zertrümmerten Muschelschalen bestehend, unter denen Cardium und Mytilus (Dreissena, Van Beneden, Congeria Partsch) am häufigsten sind. *21 Fuss.*

4) Bläulicher, zäher Thon. Die tieferliegenden Lagen desselben sind von dem anliegenden Ufersaum bis zu einer Höhe von 10 bis 15 Fuss über dem Meere verdeckt.

Da die Schichten N° 1 und 2 häufig bis auf den Kalkstein hinab von Wasserracheln durchrissen und, wie der Kalkstein selbst, permeabel sind, der untenliegende blaue Thon aber wasserdicht ist, so erklärt sich der Umstand leicht, dass an steilen Abstürzen, wie hier, auf der Grenze zwischen dem Kalksteine und dem Thon oft reichliche Quellen fliessen. Die an der beschriebenen Stelle hervorsprudelnde Quelle ist so ergiebig, dass man in ihrer Nähe eine Dampfmaschine etablirt hat, die das Wasser auf einen am hohen Uferrande erbauten, 115 Fuss hohen, steinernen Thurm hebt. Aus einem auf dem Thurme befindlichen Reservoir fliesst es durch Röhren bis Odessa. Man hoffte auf diese Weise der Stadt täglich die erforder-

liche Menge von Trinkwasser liefern zu können; die Sache war aber noch nicht im Gange.

Genau von derselben Beschaffenheit sind die Schichten auf denen Odessa steht; der Kalkstein wird hier bekanntlich als Baustein ganz allgemein benutzt, und liefert auch den Kalkmörtel zu den Bauten. Leider benutzt man ihn auch zum Pflastern der Strassen in Odessa, zu welchem Zwecke er eigentlich ganz untauglich ist, wegen seiner geringen Widerstandsfähigkeit. Dem Wuchs der Bäume wird er dadurch nachtheilig, dass er die weitere Entwickelung der Pfahlwurzel hemmt, sobald diese durch den über ihm liegenden Mergelthon bis zum Kalkstein gedrungen ist. Der Baum stirbt dann allmälig ab, daher man denn in und bei Odessa so oft Bäume, z. B. italienische Pappeln, mit verdorrten Spitzen sieht. Wo die Baumpflanzungen im Schuttboden des Ufersaumes angelegt sind (in Odessa sind alle Bäume gepflanzt) gedeihen sie besser und die Bäume leben länger, weil ihre Wurzeln nicht auf jenen verderblichen Widerstand stossen. In letzter Zeit will man aber an dem Odessaer Kalksteine auch eine gute Eigenschaft bemerkt haben. Die Kanonenkugeln, welche die englische Flotte 1854 Odessa zusendete, fuhren in die Kalksteinmauern der getroffenen Gebäude wie in Holzwände hinein, runde Löcher machend und ohne die Mauer zu zersprengen. Er wird in Sewastopolj, Cherson, Otschakow, Owidiopolj und Akkermann allgemein zum Bau verwendet. Zwischen Odessa und Owidiopolj am Dnestr, ist die, etwa 150 Fuss über dem Meere erhabene Steppe von mehreren flachen Thälern, mit sehr sanften Abhängen durchzogen. In allen diesen Thälern geht der oben

beschriebene gelbe Lehm, in einigen auch der Kalkstein zu Tage. Bei *Owidiopolj* erreichten wir den Liman des Dnestr, der hier 9 Werst breit ist; an beiden Ufern des Liman sieht man die erwähnten Schichten wieder zu Tage gehn. Dicht bei Owidiopolj war folgender Durchschnitt entblösst in absteigender Ordnung; alle Schichten horizontal:

a) Schwarzerde.

b) Gelber Diluvial-Lehm mit Bruchstücken von Hornstein und Feuerstein.

c) Gelber, poröser Kalkstein, identisch mit dem von Odessa:

d) Grünlich-gelber, sandiger Thon, in welchem ich keine organische Reste finden konnte.

Der Kalkstein scheint an der Luft zu verwittern; an einem grossen, rectangulairen Blocke, der am steilen Abhange herabgefallen war, sah man in Folge der Verwitterung deutlich, dass er aus parallelen, etwa einen Zoll dicken Lagen bestand. Auf frischen Bruchflächen bemerkt man diese Erscheinung nicht. Hier sah man denn auch, dass dieser tertiaire Kalkstein, ähnlich dem Kalksteine der untern Abtheilung unserer Baltisch-Silurischen Formation, regelmässig nach zwei, fast rechtwinklig einander schneidenden Richtungen zerklüftet ist; und diese Klüfte stehn senkreckt auf den Schichtungsklüften des Gesteins. Daher denn das Ablösen grosser parallelepipeder Blöcke und die regelmässig gestalteten Vorsprünge des ausgehenden Kalksteins. Es ist eine Wiederholung der Erscheinung, die ich an unserm ältesten Silurischen Kalksteine, im Bulletin der Akademie der Wissenschaften, 26. Octob. 1855 beschrieben habe, und man sieht

dass die regelmässige Zerklüftung an ältesten wie an jüngsten Kalksteinen erscheint. Da weder unsere Baltisch-Silurischen noch die Bessarabischen Tertiairkalksteine Aufrichtungen und metamorphische Einflüsse erfahren, sondern ihre horizontale Lage und ursprüngliche Beschaffenheit beibehalten haben, so kann die regelmässige Zerklüftung keine Folge solcher Wirkungen, sondern muss dem Gestein ursprünglich eigen sein.

Das Nämliche mag auch von den Thonschiefern gelten, die regelmässige Zerklüftungen nach verschiedenen Richtungen zeigen, und bei denen man die Ursache dieser Erscheinung gewöhnlich in späteren Einwirkungen sucht.

Bei Odessa liegt der Kalkstein gegen 50 Fuss über dem Meeresniveau, bei Owidiopolj nur einige 20 Fuss, und bei den Salzseen ist er bereits völlig unter das Meeresniveau geschwunden, so dass die Ufer der sämmtlichen Seen aus dem, über dem Kalkstein lagernden Diluvial-Lehm bestehn. Somit ergäbe sich ein flaches Fallen des Kalksteins von NO nach SW.

Allein am nördlichen Ende des grossen Sassyk erscheint dieser Kalkstein wieder bei dem Dorfe Tarbunary. Er nimmt hier ein ziemlich hohes Niveau ein, ist fester und härter als bei Owidiopolj, gelb und braunroth von Farbe, enthält weniger Muschelfragmente als bei Owidiopolj und Odessa, aber vorherrschend immer die schon oben erwähnten Cardium und Mytilus (Dreissena, Congeria); auch Steinkerne kleiner Univalven, die sich aber wegen ihrer Undeutlichkeit nicht näher bestimmen lassen. Er nimmt auch Rogensteinstructur an.

Hr. v. Verneuil hat die Tertiairformation, zu welcher dieser Küstenkalkstein des Schwarzen Meeres gehört, zuerst Terrain des steppes genannt, in seiner 1837 geschriebenen Abhandlung: Mémoire géologique sur la Crimée (pag. 12) in welcher Deshayes die fossilen Muscheln beschrieb. Murchison hat in Folge dessen dem obenerwähnten Kalkstein dieser Tertiärformation den Namen Steppenkalkstein beigelegt, und damit den Namen *Muschelkalkstein* für dieses Gestein beseitigt, ein Name der ihm oft genug ist gegeben worden, obgleich man mit ihm ein Glied der Trias bezeichnet.

Verneuil machte darauf aufmerksam, dass in diesem Kalksteine keine Species der *jetzt* im Schwarzen Meere lebenden Muscheln vorkommen, wohl aber Süsswassermuscheln und Muscheln aus brakigem Wasser, von denen mehrere noch heute in den Mündungen der in das Schwarze Meer fallenden Ströme angetroffen werden, wie Paludina, Neritina, Melanopsis, Limnaea, Ampullaria. Von den Cardiaceen, die mit diesen Süsswassermuscheln zusammen vorkommen, glaubt Verneuil, dass sie eben deshalb sich so sehr von den jetzt im Schwarzen Meere lebenden unterscheiden, weil sie kein salziges, sondern ein süsses oder brakiges Wasser bewohnten.

Auch Reste von Säugethieren führt Hr. v. Verneuil bereits in diesem Kalksteine an (l. c. pag. 14), nämlich *Mastodon augustidens* und *Ziphius*, und *Fischwirbel*. Hr. Akademiker Brandt zeigte später, dass die Reste, die man dem Ziphius zugeschrieben hatte, dem Cetotherium angehören (Cetotherium priscum) und Nordmann berichtete 1847 in der zum 50jäh-

rigen Doctor-Jubiläum Fischer's von Waldheim zu Moskau erschienenen Schrift, gleichfalls über Fischwirbel und Knochen von Säugethieren aus dem «*Odessaer Muschelkalk*». Zuerst erhielt Nordmann Wirbel von grossen Fischen, später Knochen von Meersäugethieren und endlich Reste von Landsäugethieren, nicht etwa aus Spalten im Kalksteine, sondern diese Knochen waren, wie Nordmann ausdrücklich erwähnt, in den Kalkstein selbst eingebettet; in seiner Sammlung befinden sich Knochen von Mastodon, Elephas?, eines Lophiodon-artigen Thieres; Geweihe und Zähne eines Hirsches. Die Hirschzähne stammen aus einer mehr als 4 Faden mächtigen Kalksteinschicht. Diese Knochen, sagt Nordmann weiter, unterscheiden sich immer von den im Diluvio vorkommenden dadurch, dass sie vollkommen petrificirt und von Farbe rothbraun sind. Nordmann bezweifelt auch nicht, dass diese Thiere von den im Diluvio gefundenen specifisch verschieden sind, und ist überzeugt, dass die wenigen Conchylien, welche den Odessaer Muschelkalkstein zusammensetzen, von den im Schwarzen Meere lebenden specifisch unterschieden werden können.

Offenbar jünger als dieser Kalkstein ist eine Muschelbrekzie, deren ursprüngliche Lagerstätte ich nicht kenne, die aber an der Küste Bessarabiens in grossen Stücken vom Meere ausgeworfen wird. Ich fand sie so am Strande bei den Salzseen. Eckige Bruchstücke von Cardium edule, Astarte, Venus, Tellina und andern, jetzt im Schwarzen Meere lebenden Muscheln, sind in diesen Stücken, durch ein kaum bemerkbares Cement aus kohlensaurem Kalk, fest zusammengekittet zu einem porösen Gestein. Perlmutterglanz und

oft auch die Farbe sind an den Bruchstücken erhalten. Verneuil spricht auch von einem solchen Muschelconglomerate aus Schalen noch heute das Schwarze Meer bewohnender Muscheln, kennt aber die Lagerstätte dieses Gesteins auch nicht, sondern entnahm die mitgebrachten Handstücke den Mauern alter Gebäude aus der Zeit der Genueser, in Soudagh und Theodosia.

Diesen Andeutungen kann ich noch hinzufügen, dass im Museum des Berginstituts zu St. Petersburg, sich Handstücke eines Muschelconglomerats befinden, das angeblich am Flusse Kalmius im Gouvernement Jekaterinoslaw, und am Ufer des Asowschen Meeres anstehen soll. Diese Stücke bestehen aus wohlerhaltenen, ganzen Exemplaren von Cardium edule, Mytilus edulis und Buccinum reticulatum, die durch grauen, thonigen Sand zusammengehalten werden. Vorwaltend ist in diesem Conglomerat Cardium. Es wäre sehr zu wünschen, dass diese jüngsten Schichten des Pontus besser bekannt würden, um so mehr, da Hr. v. Baer über die Verbreitung der Schichten desselben Alters in den nordcaspischen Gegenden die lehrreichsten Beobachtungen gemacht. Wenn wir erst die Verbreitung dieser jüngsten Meeresgebilde kennen lernen, werden wir ein richtiges Bild von dem ehemaligen Umfange des Schwarzen so wie des Caspischen Meeres und des Aralsee's erhalten.

Ebenfalls jünger als der Steppenkalkstein ist die Knochenbrekzie, welche Nordmann in und bei Odessa entdeckt hat. Wir finden eine ausführliche Nachricht über dieselbe in der bereits erwähnten Notiz Nordmann's, in der zum Fischer'schen Jubiläum heraus-

gegebenen Schrift und im Одесскій Вѣстникъ für 1847. Die erste Entdeckung dieser Brekzie geschah 1846, als man in Odessa selbst den anstehenden Kalkstein an einer Stelle durchbrach, um einen Abzugskanal anzulegen. Man fand *unter* dem Kalksteine einen gelben, sandigen Lehm, wie er häufig um Odessa, an einigen Stellen 6 bis 8 Faden mächtig, vorkommt, und er steckte voller Knochen, die meist zerbrochen, bunt durcheinanderlagen, mit Geröllen gemengt. Mit den Knochen zusammen lagen gut erhaltene Exemplare von Helix, der Helix ligata Müll. nahe verwandt. Der knochenführende Lehm war ½ Faden (3½ Fuss engl.) mächtig und lag auf feinem, weisslich-gelbem Muschelsande (aus zertrümmerten und zu Pulver zerriebenen Muscheln) ohne andere Beimengung; nur ein Stück Eisenkies fand sich darin. In diesem Sande, oder unterhalb desselben, fand Nordmann keine Knochen mehr. Die Knochen gehören: Bären, Hyänen, Löwen, Wölfen, Füchsen, Mardern, Elephanten, Rhinoceros, Lophiodon, Büffeln, Ochsen, Hirschen, Pferden und Biebern. Nordmann ist bekanntlich mit der Beschreibung dieser Reste beschäftigt und eine erste Lieferung ist bereits erschienen. Später entdeckte Nordmann bei dem Dorfe Nerubai, 12 Werst von Odessa, dieselbe Knochenbrekzie, aber in Spalten des daselbst anstehenden Steppenkalksteins; auch im offenen Diluvium, fast unmittelbar unter dem Tschernosem, von Detritus bedeckt, fand er Knochen jener obenerwähnten Thiergattungen und ausserdem noch Reste von Antilopen, vom Schaaf, von zwei neuen Hirscharten, Ratten und Vögeln. Später hat Dönging im Bullet. de la Soc. des natural. de Moscou, 1852, N° 3 der

Steinbrüche bei Kischenew, in Bessarabien, genauer erwähnt, die ebenfalls Knochenbrekzien liefern, die mit den Odessa'schen identisch zu sein scheinen.

Es sind also am Pontus zwei Bildungen vorhanden, die jünger sind als der Steppenkalk, und von ihnen scheint die Knochenbrekzie die ältere zu sein.

Die Ufer der Salzseen.

Ich erwähnte bereits, dass der Steppenkalk mit der Annäherung an die Bessarabischen Salzseen verschwindet; er sinkt allmälig unter das Meeresniveau hinab, so dass er an den Ufern der Seen gar nicht mehr erscheint. Diese bestehn aus demselben Thon, der ihn auch bei Odessa und bei Akkermann bedeckt, und man hatte daher kein festes Material zur Hand, um die Durchbrüche zu stopfen, welche das Schwarze Meer sich durch die absperrenden Sanddünen zu den Seen bahnte. Bei dem Zollpikete Budaki, 20 Werst nordöstlich von Tusly, ist das Meeresufer 130 Fuss hoch und besteht auch aus dem erwähnten Thon. Die obere 35 Fuss mächtige Schicht ist gelblich, die untere, die 60 Fuss entblösst ist, hat eine dunkle braunrothe Farbe, und enthält in ihren mittlern Teufen weisse Nieren eines harten Mergels. An den Ufern der Salzseen sieht man in der Regel nur die obere, hellere Abtheilung des Thons, da die untere hier auch schon tiefer als das Meeresniveau liegt.

Die Ufer der Salzseen sind grösstentheils steil, bis 70° und 30 bis 60 Fuss hoch. Am Westufer des grossen Sassyk fand ich die grösste Höhe mit 8 Sashen = 56 Fuss englisch. Die Ufer sind vollkommen baumlos, daher die Überwachung der Seen gegen Salz-

diebstahl sehr leicht war. Von diesen steilen Abstürzen zieht sich ein thoniger oder sandiger Ufersaum bis ans Wasser; seine Breite variirt zwischen einigen wenigen Sashen, wie z. B. an dem Cap Kamtschatka, bis zu 350 Sash. wie am Westufer des grossen Sassyk. An mehreren Seen bemerkte ich, dass das Ostufer flach war; es steigt aber allmälig landeinwärts zu derselben Höhe an, wie der westliche Uferrand, d. h. zu der Höhe der hier verbreiteten Steppe. Am Altynjol, Karatschaùs und Schagany ist aber auch das Ostufer meist sehr steil, besonders an den beiden ersten.

Die plateauförmigen, von Nord nach Süd gerichteten Halbinseln, welche zwischen den Seen liegen, endigen nach Süd in spitzen Vorgebirgen, ohne den Meeresstrand zu erreichen. Die Spitze, in welche die Halbinsel zwischen dem Burnas und Alibei ausläuft, hiess *Kalfina Kossa*, und *Cap Kamtschatka* hatte man die Südspitze des Plateaus benannt, das den Karatschaùs vom Schagany scheidet. Das Plateau zwischen dem Schagany und grossen Sassyk verflacht sich allmälig nach Süden und schmilzt mit der grossen Stranddüne zusammen.

Da nun ein Damm, der die Spitze Kalfina mit der Stranddüne (Peressyp) verband, durch den Einbruch des Meeres 1850 zerstört war, und man einen andern Damm, der einst den Altynjol vom Karatchaùs trennte, als überflüssig erkannt und vernichtet hatte, und da endlich ein dritter Damm den Schagany vom kleinen, mithin auch vom grossen Sassyk absperrte, so bildeten die Seen *Burnas*, *Alibei*, *Schagany*, *Karatschaùs* und *Altynjol*, zur Zeit als ich sie besuchte, ein zusammenhängendes Wasserbecken, das durch eine schmale,

gegen 50 Werst lange Sanddüne, die *Morskaja Peressyp* genannt, von dem Meere geschieden war. Diese Düne erstreckt sich vom Piket Ssewernoi bis zum Piket Woltschkowskoi, am grossen Sassyk. Vom Piket Ssewernoi bis zum Piket Budaki besteht das hohe, steile Meeresufer aus jenem Thon. Ein schmaler Ufersaum aus Flugsand begleitet den steillen Abhang, wird aber von jedem hohen Wellengange überfluthet, so dass die gewaltigen Wogen des Schwarzen Meeres dann den Fuss der lockern Wand benagen und grosse Massen derselben zum Sturze bringen. Als ich von Tusly am hohen Rande des Abhanges nach Budaki fuhr, sah ich auf jedem Schritte die Spuren dieser Zerstörungen, und tiefe, dem Rande parallele Risse, die neue Stürze vorbereiteten.

Solche Verwüstungen kommen überall an dieser Steilküste und sehr grossartig bei dem Kloster vor das 12 Werst südlich von Odessa liegt.

Die Peressyp oder Uferdüne.

Bei einer Länge von beiläufig 50 Werst, wechselt die Breite derselben von 460 bis 2800 Fuss. Die geringste Breite hatte sie am Alibei, der Spitze Kamtschatka gegenüber, die grösste Breite beobachtete ich am grossen Sassyk und an dem sogenannten *Sassykskoi Protok*, eine Vertiefung, die aus dem Schagany nach dem kleinen Sassyk geht.

Die Höhe der Peressyp beträgt nur 2 bis 3 Fuss über dem Meeresniveau, ihre Dicke 24 Fuss. Diese mass ich zu wiederholten Malen in dem grossen Durchbruche. Die Tiefe des Wassers in diesem Durchbruche etrug bei stillem Wetter 21 Fuss und in dieser Tiefep

zeigte sich hier sowohl, als auch an andern Stellen ein zäher bräunlicher Thon, der identisch ist mit dem Thone der Salzseeufer. Nehmen wir nun zu den 21 Fuss noch die 3 Fuss absoluter Höhe der Peressyp, so erhalten wir für deren Gesammtmächtigkeit 24 Fuss.

Die Peressyp besteht in ihrer ganzen Ausdehnung aus lockerem, hellgelbem Quarzsande, gemengt mit kleinen Geröllen verschiedener Gesteinsarten und Bruchstücken von Muscheln. Wohlerhaltene Muschelschalen jetzt im Schwarzen Meere lebender Arten, liegen in breiten, dicken Streifen oft meilenweit am Ufer der Peressyp. Am häufigsten ist Cardium edule, Mytilus edulis, Tellina, Astarte und Buccinum reticulatum. Man sammelte sie um in Tusly die Trottoirs mit ihnen zu belegen. Ein solcher Fusssteig ist hart und wird auch bei Regenwetter nicht schmuzig. Längs der ganzen Peressyp zieht sich, an deren äusserem, nach dem Meere gewendeten Ufer, eine Sanddüne hin, russisch Wal (d. h. der Wall) genannt, weil sie durch ihre überraschend einförmige und regelmässige Gestalt, die sie beharrlich 50 Werst weit behauptet, an einen künstlichen, etwa zur Absperrung der Seen errichteten Wall erinnert, um so deren Salzwasser durch Verdunstung bis zur Sättigung zu concentriren. Diese Düne liegt 56 bis 63 Fuss weit vom Meeressaume, hat eine Höhe von 7 bis 9 Fuss *über* der Peressyp, also eine absolute Höhe von 10 bis 12 Fuss; Die Breite ihrer Basis wechselt von 50 bis 56 Fuss. Vom geradlinigen, scharfen Scheitel herab beträgt die Böschung nach jeder Seite hin 30° bis 35° in der obern Hälfte der Düne; nach der Basis hin wird die

Böschung weit geringer. Der Scheitel und der nördliche, nach den Salzseen gerichtete Abhang derselben ist mit grobem Grase (Arundo arenaria) bewachsen. Auf der Peressyp des kleinen und grossen Sassyk hat der Wall, oft in der Erstreckung von 5 und 6 Werst, eine so regelmässige prismatische Gestalt, dass man unwillkürlich an einen Bau durch Menschenhand denkt, und doch giebt es weder eine schriftliche Urkunde, noch eine Tradition über die künstliche Entstehung. Andrerseits scheint mir die natürliche Entstehung des Walls nicht schwer zu erklären (siehe *Fig. 2*) und mit der Gestaltung des Meeresbodens, in der Nähe des Ufers, in genauestem Zusammenhange zu stehn. Überall am Bessarabischen Ufer ist das Meer 100 bis 180 Fuss weit vom Strande seicht, nimmt aber dann plötzlich und ziemlich rasch an Tiefe zu. Es ist mithin in der Nähe des Ufers eine unterseeische Terrasse vorhanden, die aus Thon oder Kalkstein bestehen mag. Der kräftige Wellenschlag des *nimmer ruhenden* Schwarzen Meeres hat den Sand weit über den Rand der geradlinigen Terrasse geworfen und so die Peressyp gebildet. Wind und Wellen führten sodann gemeinschaftlich auf der Peressyp den Wall auf und verwandelten so die Buchten in abgesperrte Seen. Da die Wellen überall an der Peressyp *dieselbe* geringe Böschung des Ufers, nirgends ein Steilufer finden, an dem sie branden könnten, und da auch die Winde durch keine Berge, Schluchten oder Steilufer abgelenkt werden, sondern ganz ungehindert in der jedesmaligen Richtung streichen, so kann die Wirkung jener wie dieser, auf der ganzen Länge der Peressyp, nur eine sehr gleichförmige sein. Und daher,

wie ich glaube, die Regelmässigkeit und Gleichförmigkeit sowohl der Peressyp als des Dünenwalles auf ihr. An der Steilküste zwischen Budaki und dem Piket Ssewernoi zieht sich ein gewöhnlicher Ufersaum hin, der bis 50 Fuss breit ist und bis 5 Fuss Höhe ansteigt. Hier ist weder eine Peressyp noch ein Wall, weil die Bedingungen zu ihrer Bildung fehlten. Sobald man aber an den See von Budaki gelangt, stellt sich sogleich wieder Peressyp und Wall ein, bis an das Ostufer des Dnester-Limans. An der Mündung des Limans fliesst sein Wasser durch zwei Lücken in der Peressyp ab. Solche Durchfahrten nennt man hier Girlo.

Kleinere, niedrigere Peressyps konnte man in den Salzseen selbst beobachten; z. B. am Schagany-See. In der Nähe des Dorfes gleiches Namens ist das Westufer des Sees an einer Stelle weit ausgebuchtet. Die Bucht war um etwa 2 Fuss seichter als der Schagany und ihr Boden senkt sich plötzlich in einer Stufe zum tiefern Nachbarsee. Längs dieser ganzen Stufe verlief eine schmale niedrige Peressyp aus Triebsand mit Muschelschalen, aber sie war ohne Wall.

Der Boden und die Tiefe der Salzseen.

Der Boden der Seen besteht aus dem bekannten, grauen, von Salztheilen durchdrungenen, schlammigen Thon, hier Glei genannt. An den Ufern beträgt die Dicke desselben gegen 6 Zoll, sie wächst aber nach der Mitte der Seen bis zu 2 und 3 Fuss an. Auf diesem, immer mit etwas Sand und Muscheltrümmern gemengten Thon setzen sich die Salzkrusten ab, daher denn die untere Seite derselben stets unrein ist

und abgespült werden muss. Die Salzkrusten erreichen bis 1 Werschok Dicke. Unter dem Salzthone liegt der Sand, aus dem auch die Peressyp besteht, und diesem Sande dient der bräunliche Thon zur Unterlage, aus dem die Ufer der Seen bestehn. Man erhält also den *Fig. 2* dargestellten Durchschnitt.

Zur Zeit als ich die Seen besuchte, hatten sie folgende Tiefe:

Der Basyrjan	3	Fuss	—	Zoll
Der Altynjol	3	»	6	»
Der Karatschauss	4	»	—	»
Der Burnas	5	»	2	»
Der Alibei	7	»	—	»
Der Schagany	7	»	—	»

Diese Tiefen gelten von der Mitte der Seen. Man sieht aus diesen Zahlen, dass die Tiefe der Seen mit ihrer Annäherung an das Meer zunimmt; die entferntesten sind zugleich die seichtesten und die kleinsten. In ihnen kann mithin das Wasser schneller durch Verdunstung schwinden, weil seine Menge geringer ist. und diese kleinen nördlichen Seen setzen daher leichter Salzkrusten ab, als ihre grossen Nachbarn. Der Basyrjan hatte in der That schon 1851 wieder Salz abgesetzt, und war 1852 auch nahe daran; der häufige Regen verhinderte aber die Bildung des Salzes.

In dem grossen Durchbruche, der 1852 noch nicht gestopft war, und durch welchen also das Wasser, bei dem Steigen und Fallen des Meeres durch Wind, ungehindert in die Seen und aus ihnen zurück strömte, fand ich die Tiefe, wie schon erwähnt, bei ruhiger Luft, immer zu 21 Fuss.

Ehmaliges Niveau der Seen und ihre Speisung durch Meereswasser, Regen und Schnee.

Bis zum Jahre 1850 waren die Seen durch die Peressyp und den Sandwall vom Meere getrennt. Wie lange dieser Zustand gedauert hatte, ist nicht mit Sicherheit herauszubringen, da zuverlässige Nachrichten nur bis zum Jahre 1819 hinaufgehn. Es sind also die Seen in einem Zeitraume von mindestens 31 Jahren nur mit der geringen Menge salzigen Wassers gespeist worden, die durch die Peressyp aus dem Schwarzen Meere durchfiltrirte. Der Oberst Sawadowsky, vom Corps der Wasser- und Wege-Communication, besuchte 1841 die Seen und berichtete, dass das Meereswasser durch den losen, mit vielen Muschelfragmenten gemengten Sand der Peressyp am kleinen Sassyk, so leicht in letztern eindringe, dass sein Niveau mit dem des Schwarzen Meeres wechsle. Es mag nun sein, dass die Peressyp des kleinen Sassyk zufällig mehr Wasser durchlässt als die andern, jedenfalls steht die Thatsache fest, dass die aus dem Meere durch die Peressyp und bei Stürmen über den Kamm derselben in die Seen eindringende Wassermenge, in jenem Zeitraume von 31 Jahren nicht hinreichte, um den durch Verdunstung verursachten Verlust in den Seen zu ersetzen [1]). Das beweist der Umstand, dass das Niveau der Seen allmälig unter den mittleren Stand der Meeresfläche sank.

Im Jahre 1841 hatte, nach Sawodowsky,

---

1) Kleine Beschädigungen des Walles waren auch vor dem Jahre 1850 vorgekommen. Sie auszubessern war die Aufgabe Sawadowsky's. Durch die beschädigten Stellen drang bei hoher See immer etwas Meereswasser in die Seen.

der Alibei eine Tiefe von....4 Fuss 6 Linien
der Schagany » » ....3 » 6 Zoll

Sie waren also fast um volle 3 Fuss niedriger als 1852. Schon damals waren der Basyrjan und Hadschi Ibrahim ganz eingetrocknet, so auch der Altynjol, so dass man trocknen Fusses durch sie hindurch ging. Basyrjan und Altynjol waren schon vor 1812 ausgetrocknet. Der Burnas war zu einer schmalen Lache eingeschrumpft (siehe die Karte). Später 1849 waren sogar der Schagany und Alibei, der erstere auf $^1/_4$, der letztere auf $^1/_3$ seiner ehmaligen Grösse reducirt.

Hierin liegt nun zugleich der Beweis, dass auch die den Seen zuströmenden süssen Wasser den Verlust durch Verdunstung nicht decken. Von dem wenigen Schnee und Regenwasser darf man dies überhaupt nicht erwarten, und die seichten Steppenflüsschen, die von Norden her in die Seen fallen, pflegen im Sommer zum Theil ganz zu versiegen. Nur im Frühling bei schmelzendem Schnee leben sie auf; um sie aber unschädlich zu machen, waren Fluthwehren angelegt worden, am *Sarjar* und *Hadschider*. Dennoch geschah es von 1819 bis 1850 acht Mal, dass die Flusswasser so mächtig in die Seen brachen, dass letztere keine Salzkrusten absetzten. Das geschah, wie ich aus Nachrichten im Archiv zu Tusly ersah, in den Jahren 1825, 1830, 1831, 1837, 1838, 1839 und 1841.

Die Salzbildung in den Seen

Sie hängt von den meteorologischen Zuständen ab. Je trockner und wärmer der Sommer, desto schneller und ergiebiger die Salzernte. Wegen der häufigen Regengüsse im Sommer 1852 hatten sich selbst Ende

Juli im Basyrjan und Sassyk noch keine Salzkrusten gebildet. Die Sole muss eine Dichtigkeit von 35° Lamberti = 22° des Araeometers von Veron und Fontaines haben, um Krusten abzusetzen. Wenn sie sich dem Sättigungspunkte nähert, färbt sie sich hellrosenroth, durch eine unzählige Menge der kleinen Artemia salina, die sich um diese Zeit entwickelt. Bald darauf entstehn die sogenannten Sassolki. Der durch die Verdunstung einschrumpfende See hinterlässt auf dem trockengelegten Ufer eine Decke krystallisirten Kochsalzes von einigen Linien Dicke. Als ich am 25. Juli alt. St. 1852 den grossen Sassyk besuchte, hatte seine Sole eine Dichtigkeit von 23° nach Veron und Fontaines, und am westlichen Ufer erstreckte sich eine Sassolka von 6 Linien Dicke und 70 dis 100 Fuss Breite, 22 Werst weit. Das Salz war blendend weiss und lag in kleinen Krystallen los am Boden.

Die Salzkrusten setzen sich auf dem Boden ab und werden bis $1^{3}/_{4}$ Zoll dick. Die Gewinnung war einfach und wohlfeil. Auf einem mit zwei Ochsen bespannten Karren fuhren die Arbeiter in den See hinein, brachen mit eisernen Stangen Stücke der Kruste ab, luden sie auf den Karren und fuhren sie auf die Peressyp hinaus, an die zur Auffüllung des Salzes bestimmten Stellen. Ausser der Peressyp waren die Landzungen Kalfina und Kamtschatka zu Stapelplätzen des Salzes bestimmt. Die Salzhaufen hiessen hier zu Lande *Bugry*, hatten 84 Fuss Länge, 28 F. Breite und 42 F. am Rande des Querschnittes, d. h. von einer Seite zur andern, über den Scheitel weg gemessen. Ein Bugor enthielt 33,000 bis 36,000 Pud Salz. Ausnahmsweise

wurden auch wohl Haufen von 200,000 Pud Gehalt aufgestapelt. Ein Pud Salz, fertig gestapelt, ward den Arbeitern mit 1 bis 1¼ Kop. Silber bezahlt.

In diesen Bugors, von denen ich einige am Basyrjan sah, wird das Salz nach einiger Zeit so fest wie Steinsalz, so dass man es mit Äxten zerhauen muss.

Der Professor der Chemie am Richelieu'schen Lyceum zu Odessa, Hr. Hasshagen, hat 1852 eine ganze Reihe von Analysen des Wassers des Schwarzen Meeres, der Salzseen und Limane und des salzigen, heilsamen Schlammes, im Gebiete Neurusslands, bekannt gemacht[2]). Das Salz der Bessarabischen Seen ist auch zu wiederholten Malen in dem Laboratorio des Bergdepartements zu St. Petersburg untersucht worden, und ich theile hier Folgendes darüber mit:

Nach Hasshagen hatte im August 1851, bei einer Temperatur von 14° Reaum. (es war dieselbe bei allen folgenden Angaben),

das Wasser des Schwarz. Meeres ein sp. G. 1,01370
das Wasser des Schagany und Alibei 1,01390
das Wasser des Burnas 1,019380
das Wasser des Basyrjan 1,219293
das Wasser des grossen Sassyk..... 1,232468

Das bedeutendere specifische Gewicht im Basyrjan und Sassyk erklärt sich dadurch, dass beide vom Meere abgesperrt, mithin die Soole in ihnen durch Verdunstung concentrirt war, während die übrigen Seen durch die Brüche in der Peressyp mit dem Meere communicir-

2) Результаты химич. изслѣдов. морскихъ, озерныхъ и лиманныхъ водъ и грязей Новороссійскаго края, Проф. Гассгагена. Одесса 1852.

ten. Der Basyrjan war aber 1850 auch überschwemmt gewesen und sein Wasser daher leichter als das des Sassyk.

Derselbe Chemiker giebt nun folgende Nachrichten:

a) 1000 Theile Wasser des Schwarzen Meeres enthielten (1852) durchschnittlich 15,4245 Theile fester Bestandtheile, und zwar

Chlor-Natrium	13,0190
Chlor-Kalium	0,1791
Chlor-Magnium	0,2918
Jod-Natrium	0,0039
Brom-Magnium	0,0052
Schwefels. Kalk	0,1040
Schwefels. Magnesia	1,4700
Doppelkohlens. Kalk	0,1925
Doppelkohlens. Magnesia	0,1590
	15,4245
Wasser	984,5755
	1000,0000

b) Das Wasser des Basyrjan enthielt im August 1851 in 100 Gewichtstheilen 25,962 fester Bestandtheile:

Chlor-Natrium	9,382
Chlor-Calcium	7,465
Chlor-Magnium	4,775
Schwefels. Kalk	0,231
Schwefels. Magnesia	3,859
Organische Substanzen	0,250
	25,962
Wasser	74,038
	100,000

c) 100 Gewichtstheile Wasser aus dem grossen Sassyk, enthielten 1851 im August, 29,510 fester Bestandtheile:

Chlor-Natrium	11,765
Chlor-Magnium	3,890
Chlor-Calcium	5,634
Schwefels. Kalk	2,030
Schwefels. Magnesia	5,781
Organische Substanz	0,410
	29,510
Wasser	70,490
	100,000

Die im Laboratorio des Berg-Departements zu St. Petersburg ausgeführten Analysen gaben folgende Resultate:

d) Salz aus dem Schagany, 1848:

Chlor-Natrium	93,57
Schwefels. Natron (Glaubersalz)	0,60
Schwefels. Kalkerde	0,22
Chlor-Magnium	1,21
Wasser	4,13
	0,27
	100,00

e) Salz von 1848, aus dem Alibei:

Chlor-Natrium	94,77
Schwefels. Natron	0,35
Schwefels. Kalk	0,95
Wasser	3,36
	0,17
	99,60

f) Salz von 1850 aus dem grossen Sassyk:

Chlor-Natrium	77,41
Schwefels. Kalk	2,67
Chlor-Calcium	2,28
Chlor-Magnium	3,52
Wasser	13,37
	0,75
	100,00

g) Salz vom Jahre 1851, Monat August, aus dem grossen Sassyk:

Chlor-Natrium	95,66
Schwefels. Natron	0,506
Schwefels. Kalk	0,467
Chlor-Magnium	0,584
Wasser	2,656
Verunreinigung	0,127
	99,996

h) Salz vom Jahre 1851, Monat September, aus dem grossen Sassyk:

Chlor-Natrium	96,25
Schwefels. Natron	1,12
Schwefels. Kalk	0,39
Chlor-Magnium	0,30
Wasser	1,86
Verunreinigung	0,08
	100,00

i) Salz vom Jahre 1852, aus dem grossen Sassyk:

Chlor-Natrium	97,45
Schwefels. Natron	0,50
Chlor-Magnium	0,50
Wasser	1,50
Verunreinigung	0,05
	100,00

(Die Analyse lit. i ist mir vom Oberst Iwanow, dem Director des Laboratoriums des Berg-Departements, selbst mitgetheilt worden.)

k) Salz von 1851 aus dem Basyrjan:

Chlor-Natrium	99,66
Schwefels. Natron	0,18
Schwefels. Kalk	0,23
Chlor-Magnium	0,11
Wasser	2,69
Verunreinigung	0,11
	99,98

Der erste Einbruch des Meeres in die Seen.

Vom 1. auf den 2. Februar alt. St. 1850 wüthete am nördlichen Ufer des Schwarzen Meeres ein ungewöhnlich heftiger Sturm aus Süden, ein Orkan, der das Niveau des Wassers um volle 7 Fuss engl. über seinen gewöhnlichen Stand erhob. Die Wellen erreichten aber nicht nur den Kamm des Sandwalles, der sich auf der Peressyp hinzieht, sondern schlugen über denselben herüber und ihre oft wiederholten, gewaltigen Schläge zerstörten ihn an vielen Stellen bis zur Basis, das heisst, bis an die Oberfläche der, drei Fuss über dem gewöhnlichen Meeresniveau sich erhebenden Peressyp. Es geschah aber noch mehr. Die Schleuse, mittelst welcher man die Seen mit Meereswasser zu speisen gedachte, und deren Bau noch nicht ganz vollendet war, wurde von den Wellen so vollständig zerstört, dass selbst von ihren steinernen Wänden keine Spur übrig blieb. An der Stelle, wo sie sich befunden hatte, wurde nicht nur der Sandwall,

sondern die Peressyp selbst durchrissen, und durch die entstandene 70 Klafter breite Lücke ergoss sich nun das hochaufgestaute Wasser des Schwarzen Meeres in den Alibeisee. Auf der Peressyp dieses Sees, so wie auf der des Schagany, auf der Kalfina Kossa und dem Cap Kamtschatka, waren aber damals 270 Salzhaufen(Bugry) aufgespeichert, die zusammen ein Quantum von 9,000,000 Pud der Krone gehörigen Salzes enthielten. Diese Vorräthe geriethen durch die Invasion des Meeres in die Gefahr zerstört zu werden, da sie sämmtlich auf einem Boden standen, der, im Moment des Durchbruchs, mindestens 4 Fuss tiefer lag als das Niveau des angestauten Meeres. Die Verwaltung ergriff daher unverzüglich die nothwendigsten Massregeln zur Bergung des Salzes sowohl, als zum Stopfen des entstandenen Durchbruchs, der sich von Stunde zu Stunde erweiterte und vertiefte, da das mit kolossaler Gewalt in den Alibei stürzende Wasser die aus lockerem Sande bestehende Peressyp mit Leichtigkeit fortriss. Die Verwaltungsbeamten wurden unverzüglich nach verschiedenen Ortschaften ausgesendet, um Arbeitsleute und das zum Stopfen der Durchbrüche erforderliche Material zu beschaffen; man wandte sich zugleich an die Kreisbehörde, und an die nächste Domainenbehörde mit der Bitte um Zusendung von Arbeitern, und erbat sich vom Generalgouverneur einen Hydrotechniker und einen Beamten, der Zeuge der Rettungsversuche und der etwanigen Verluste an Salz sein sollte. Die Energie und Aufopferung, mit der das Rettungswerk betrieben wurde, verdient wohl besonderer Erwähnung. Es waren die Salzhaufen aufgestapelt:

1) Auf der grossen Peressyp an den Seen Schagany und Alibei[3]).
2) Auf der Landzunge Kamtschatka, zwischen jenen beiden Seen.
3) Auf der Landzunge Kalfina, zwischen dem Kurudjol und Alibei.

Um diesen Vorräthen beizukommen, ward am Sarjar eine Brücke gebaut und der beschädigte Sarjarsche Damm hergestellt. Der Murtasiche Damm ward ausgebessert, der Weg in der Nähe der Seen wurde erhöht; am südlichen Piket baute man einen Damm aus Sandsäcken, die man mit Schilfrohr umhüllte. Diese Arbeiten wurden in 14 Tagen ausgeführt, so dass man bis zum 1. März 1850 die sämmtlichen Salzhaufen auf der Peressyp erreicht und mit Schilfrohr umlegt hatte, um sie dadurch einigermaassen vor Zerwaschen zu schützen. Auf der Landzunge Kamtschatka leiteten der Aufseher Haimann, sein Gehülfe Kopeikin und der Ssotnik der Donaukosaken Woronkow die Arbeiten, vermöge deren in 2 Wochen 700,000 Pud Salz aus der Niederung auf die benachbarte Höhe geschafft wurden. Auf der Peressyp wurden 4 Millionen Pud Salz eingezäunt und dadurch gerettet, durch den Verwaltungsrath Schnabel und seinen Gehülfen Jekimow. Der Beamte Satwornizky und Woronkow retteten auf Kalfina 300,000 Pud Salz aus dem Wasser. Die herbeigeeilten Fuhren gelangten über Kamtschatka oder Kalfina auf die Peressyp und gingen in einem grossen Kreislaufe an allen Salzhaufen

3) Dieser Ort, der allerdings niedrig liegt, war durch das Gesetz als Stapelplatz bestimmt, weil er dazu sehr günstig war.

langsam vorüber, ohne anzuhalten, und an jedem derselben wurde ihnen von dazu angestellten Arbeitern ein Quantum Salz auf den Karren geworfen. Wenn eine auf diese Weise gesammelte Ladung 40 bis 50 Pud betrug, was man nach Augenmass abschätzte, so gingen die Fuhren mit derselben auf die Höhe zurück. Nur auf diese Weise konnte ein Stillstand und ein Stopfen des schmalen Weges vermieden werden, das sehr gefährlich geworden wäre. Haimann und Schnabel fuhren, um das Salz auf der Alibei-Peressyp zu retten, aus Mangel eines Botes, auf einem leichtgezimmerten Flosse dorthin. Der Sturm zerstörte es und sie mussten, es war im Februar, bei Sturm und Kälte bis an die Brust im Wasser, in grösster Gefahr, bis an das mehrere hundert Lachter entfernte Ufer waten. Während der ganzen Dauer der Rettungsarbeit waren sämmtliche an ihr Betheiligte entweder ganz ohne Obdach, oder nur einige wenige von ihnen fanden in Schilfhütten und halbzerstörten Gebäuden ein kümmerliches Unterkommen. 1852 sah ich überall noch die Überbleibsel der Dämme, die damals zur Stopfung der Durchbrüche und zur Wiederherstellung des Weges angelegt worden waren. Mehrere von den Beamten zogen sich lebensgefährliche Krankheiten zu, und einer wurde das Opfer derselben.

Ich habe in Tusly keine Auskunft über den Luftdruck und die Temperatur der Luft, zur Zeit dieses ersten und der nachfolgenden Stürme, erhalten können. In Nikolajew waren diese Verhältnisse folgende (nach den Beobachtungen des Hrn. Knorre, Astronom am Observatorium daselbst, mitgetheilt von Hrn. v. Kupffer):

Alt. St.	Mittl. Zeit.	Barom.[4]).	Therm. am Barom.	freies Therm.
1850, 1. Febr.	4ʰ5′	595,0	+ 13,8	+ 3,0
	10ʰ0′	593,85	+ 12,5	+ 2,3
	22ʰ0′	593,68	+ 13,0	+ 4,35
2. Febr.	4ʰ0′	592,86	+ 12,8	+ 4,5
	10ʰ0′	593,13	+ 12,1	+ 2,25
	21ʰ15′	600,77	+ 13,8	+ 0,95

Zweiter Einbruch des Meeres.

Das begonnene Werk wurde rasch in Angriff genommen und versprach günstigen Erfolg, als nach anhaltendem Nordostwinde, am 29. und 30. April a. St. 1850, also drei Monate nach jenem ersten Einbruche, ein Sturm eintrat, der das Wasser des Schwarzen Meeres wiederum so aufstaute und gegen die Küste trieb, dass es den Sandwall an einigen und zwanzig Stellen aufs Neue durchbrach, und durch die frühern sowohl, als die neu entstandenen Durchbrüche gewaltig in die Salzseen strömte. Wir erinnern hier daran, dass das Niveau der Seen, vor dem ersten Einbruche des Meeres, um volle 7 Fuss engl. tiefer stand als im Meere. Letzteres wurde durch den Sturm um andere 7 Fuss über seinen gewöhnlichen Stand erhoben, und das Niveau des Meeres betrug also in dem Momente des ersten Einbruchs 14 Fuss mehr als das der Seen. Es musste also die ungeheure Wassermasse einen beträchtlichen Seitendruck auf den Sandwall und die Peressyp ausüben, und wo ersterer durchrissen ward, bildeten sich sogleich mächtige Strömungen, die pfeil-

4) Theilung in halbe englische Linien.

schnell und mit grösster Gewalt den Seen zueilten, in welche sie grosse Massen des mitgenommenen Flugsandes trugen. Im Alibei sah ich an der innern Mündung des grossen Durchbruchs zwei Sandbänke, die auf diese Weise entstanden waren. Dieser Hauptdurchbruch (Bolschaja Prorwa) hatte sich vom 2. Februar bis zum 17. Februar 1850 allmälig bis zu 107 Ssashen (Klafter) erweitert, die westliche Sandbank hatte am 17. Februar 1850 eine Länge von 45 Ssashen, die östliche 59. Am 11. und 12. Februar 1850 waren die nördlichen Ausläufer der Bänke 70 Ssashen von einander entfernt, am 16. desselben Monats aber nur noch 65 Ssashen und die grösste Tiefe des Durchbruchs betrug damals 3 Ssashen und 9 Werschok = 22½ Fuss engl. Man sieht daraus, dass diese Bänke ihre Grösse und Gestalt veränderten. Bei diesem zweiten Einbruche füllten sich die Salzseen bis in die äussersten Winkel ihrer vielen seichten Buchten mit Wasser, an deren Ufer ich 1852 ganze Lagen von Schalen junger Cardien fand, die offenbar durch diese Fluth aus der See hierher gebracht worden waren. Ein gutgebauter hölzerner Damm, der die Kalfina Kossa mit der Peressyp des Alibei verband, und auf welchem ein Badehaus stand, wurde beschädigt, sämmtliche Pikete (Wachtposten) auf der ganzen Peressyp unter Wasser gesetzt, der Weg, der von dem Südende des Schagany nach dem südlichen Piket (Jushnoi Cordon) führt, überschwemmt, und die erhöhten Erdwälle, mit denen man die Salzhaufen nach der ersten Überschwemmung geschützt hatte, stürzten nach und nach zusammen. Die Gefahr für das Salz war drohend, die einzigen Wege, auf denen

man es hätte fortbringen können, unfahrbar geworden. Von 115, auf der Peressyp am Meeresufer gestapelten Salzhaufen, die über 400,000 Pud Salz enthielten, wurden 2 gänzlich zerstört, 52 stark beschädigt, 41 erfuhren sogar beträchtlichen Verlust und nur 20 waren unbeschädigt geblieben. Von 17 Salzhaufen auf der Alibeiskaja Ssibir wurden nur 2 erhalten, von den übrigen blieben nur unbedeutende Reste. Der sämmtliche Verlust an Salz ward nach Augenmaass auf eine Million Pud geschätzt. Von 23 Haufen auf der 2ten Schabaschkowoi-Landzunge, die etwa eine Million Pud Salz enthielten, blieb nur *einer* unbeschädigt; von den übrigen wurden 2 völlig zerstört, und wenn man den Rest noch retten wollte, so schien das geeignetste Mittel dazu ihn unverzüglich zu verkaufen und auf einem Umwege über das nördliche Piket (Ssewernoi-Cordon) abführen zu lassen, wohin die Verwaltung zu diesem Zwecke die Barrière verlegt hatte, die sich bis dahin weiter im Norden befunden hatte. Es war der einzige Weg, auf dem den bedrohten Vorräthen noch beizukommen war. Der Sturm wüthete mit ungeheurer Gewalt mehrere Tage; am 2. Mai alt. St. 1850, gerade als man mit der Besichtigung der Salzhaufen beschäftigt war, segelte ein türkisches zweimastiges Fahrzeug, das den Cours verloren hatte und an den Donaumündungen zu sein glaubte, durch den Durchbruch in den Alibeisee, erkannte aber seinen Irrthum bald und verliess den See, ohne mit dem Ufer communicirt zu haben.

Die Salinenverwaltung ergriff wiederum die umfassendsten Maassregeln zur Rettung des Salzes. Auf ihr Verlangen eilten Tausende von Bauern, aus dem Ak-

kermannschen Kreise, herbei; man schritt ohne Zeitverlust an das Verstopfen zweier neuer Durchbrüche, die in der Nähe des südlichen Pikets entstanden waren, und durch welche das Wasser aus dem Schagany in den kleinen Sassyk drang, wodurch die Communication mit dem auf der Peressyp gestapelten Salze wieder unterbrochen ward. Zugleich stellte sie dem Finanzministerio die Nothwendigkeit vor, auch den grossen Durchbruch am Alibei, der sich fortwährend erweiterte, zu stopfen, denn ehe dieses geschehen war, konnte man nicht an die Erhaltung der Vorräthe auf der Peressyp denken; ihre Umhüllung durch Rohr gewährte nur nothdürftigen Schutz.

Dritter Einbruch des Meeres.

Nachdem der Sommer ziemlich ruhig vorübergegangen und zum Fortschaffen des Salzes von der Peressyp, und zum Stopfen der Durchbrüche verwendet worden war, brach am 22. und 23. September 1850 wieder ein Sturm ein, der den Sandwall an 40 Stellen durchriss in einer Breite von 2 bis 40 Ssashen. Da auch von den ältesten Durchrissen die meisten noch offen standen, überfluthete das Meer wieder sämmtliche Seen mit Ausnahme des grossen Sassyk, dessen Wall und Peressyp fast unverletzt blieben. Das Wasser stieg dieses Mal so hoch, dass es alle die am Fusse der Salzhaufen hergestellten, 3 Fuss hohen Schutzdämme bedeckte. Von einer Million Pud Salz, die sich, nachdem das Übrige während des Sommers verkauft und fortgebracht worden war, noch vorfand, zerstörte diese Fluth mehr als 100,000 Pud.

Es wurde nun der Durchbruch auf einer Strecke

von 400 Ssashen mit Sandsäcken ausgefüllt und noch andere Arbeiten zur Befestigung des Sandwalles und der Peressyp ausgeführt, mittelst deren es auch gelang die Seen von dem Meere abzusperren. Im September 1851 hatten Stürme den Sandwall wieder an neuen Stellen beschädigt und man war eben bemüht, diese Schäden nach der Angabe des Oberst Ahlbrandt zu beseitigen, als im November und December 1851

ein vierter Einbruch des Meeres

geschah. Das tobende Meer durchriss die Peressyp an drei neuen Stellen, an der einen 20 Ssashen, an der zweiten 30 Ssashen und an der dritten 7 Ssashen breit. Die Tiefe dieser Durchbrüche betrug beiläufig 7 Fuss. Man hatte aber die Genugthuung zu sehn, dass alle, unter des Oberst Ahlbrandt Leitung auf der Peressyp ausgeführten Verschüttungen und Dämme, dem Andrange der Wogen widerstanden hatten, ohne beschädigt zu werden. Die Verstopfung mit Sandsäcken wurde, nachdem der Sturm sich gelegt, wieder angewendet, allein schon im Februar des folgenden Jahres (vom 10. bis zum 13. 1852) fand, in Folge heftigsten Stürmens, eine *fünfte* Überschwemmung statt. Die ganze Peressyp, mit allen auf ihr vollendeten und noch im Bau begriffenen Dämmen und Flechtwerken zur Wiederherstellung des Walles, wurden unter Wasser gesetzt und sogar vollständig bedeckt, so dass sie dem Blicke gänzlich entzogen blieben, bis der Wasserstand wieder allmälig fiel. Diese Fluth scheint eine der heftigsten gewesen zu sein, was denn auch die durch sie herbeigeführten Beschädigungen bezeugten. Hr. Ahlbrandt fand zwar, dass die Verschüttung im Haupt-

durchbruche gar nicht und der Damm nur wenig gelitten hatte, der nordöstlich von der Verschüttung zur Kräftigung der Peressyp aufgeführt worden war. Allein ein anderer 80 Ssashen langer Damm, den man mit demselben Zwecke südwestlich von dem verschütteten Durchbruche angelegt, aber noch nicht vollendet hatte, war arg mitgenommen. Auch die Peressyp und der Sandwall hatten neue Beschädigungen erlitten, so dass bei hohem Gange der See die Wellen ungehindert über die beschädigten Stellen hinweg in die Salzseen rollten.

Noch im Herbste des nämlichen Jahres (am 12. October 1852) berichtete Hr. Petrow dem Bergdepartement zu St. Petersburg, dass die Stopfung des grossen Durchbruchs glücklich vollendet und die Absperrung der Salzseen bewerkstelligt sei. Es geschahen später dennoch wieder Beschädigungen, welche die Absperrung der Seen aufhoben.

(Aus dem Bulletin phys.-mathém. T. XVII. N^{s} 24. 25.)

$\frac{26\text{ November}}{8\text{ December}}$ 1858.

Ueber die Wirkung des Jodaethyls auf Benzoylanilid, von A. BORODIN.

Ein Gemisch von 1 Äq. Benzoylanilid mit etwas über 1 Äq. Jodaethyl, in einem verschlossenen Gefässe, im Wasserbade einige Stunden lang erhitzt, färbt sich dunkelroth und wird dickflüssig. Bei gewöhnlicher Temperatur geht die Reaction nur sehr langsam vor sich. Die hierbei sich bildende Masse spült man rasch mit einer kleinen Menge schwachen Weingeistes ab, löst sie in heissem Alkohol (von 75% bis 85%) auf und behandelt die Lösung mit Thierkohle. Die von der Thierkohle abfiltrirte Lösung hinterlässt nach dem Abdampfen im Wasserbade einen harzigen, brüchigen Rückstand. 6 Gmm. Benzoylanilid liefern davon beinahe 11 Gmm. Es folgt daraus, dass 1 Äq. Jodaethyl auf 1 Äq. Benzoylanilid reagirt.

Der neue Körper ist in Wasser vollkommen unlöslich und in gewöhnlichem Äther kaum löslich. Schwacher Alkohol löst ihn nur schwierig, dagegen löst sich der harzige Körper sehr leicht in starkem Alkohol auf. In einem Probierröhrchen erhitzt wird die Substanz weich, schmilzt und siedet unter Zersetzung und Entweichung violetter Joddämpfe. Die Lösung des

Körpers in Alkohol wird durch Silberoxyd, Bleioxydhydrat und Ätzkali zersetzt. Es bildet sich dabei das entsprechende Jodür und eine neue harzartige und jodfreie Substanz. Schwefelsäure löst die ursprüngliche Verbindung, beim Erhitzen, unter Zersetzung, auf; die Lösung wird schwarz und entwickelt schweflige Säure und Joddämpfe. In gelöstem oder feuchtem Zustande der Luft ausgesetzt färbt sich der Körper grün.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Körpers gab 37,02% Jod; die Formel C_{30} H_{16} NJ erfordert 37,50.

Diese jodhaltige Substanz, in einer alkoholischen Lösung mit Ätzkali behandelt, liefert Jodkalium und einen harzartigen Körper, welcher zu Boden sinkt, wenn die Lösung nicht zu verdünnt ist. Man fällt den noch in der Lösung zurückgebliebenen Theil mit Wasser aus und entfernt das Jodkalium und das Ätzkali vollkommen durch Waschen mit Wasser. Ferner löst man diese Substanz in Alkohol und reinigt sie durch fractionnirtes Niederschlagen mit Wasser. Es ist übrigens sehr schwierig den Körper vollkommen rein zu erhalten.

Die so erhaltene Substanz ist harzartig, weich und klebrig, löst sich leicht in Äther und schwerer in Alkohol auf; in Wasser ist sie vollkommen unlöslich. Die alkoholische Lösung reagirt schwach alkalisch. Schwefelsäure löst die Verbindung in der Wärme auf; beim weiteren Erhitzen wird die Lösung schwarz und zersetzt sich unter Entwicklung von schwefliger Säure. Salpetersaures Silberoxyd bildet in der alkoholischen Lösung dieses Körpers einen flockigen Niederschlag,

der sich schnell zersetzt und schwarz wird. In einem Probierröhrchen erhitzt, schmilzt die Substanz und siedet unter Zersetzung; es destillirt dabei eine ölige Flüssigkeit die stark alkalisch reagirt. Dieser Körper wird an der Luft auch grün, jedoch bedeutend weniger als die ursprüngliche Jodverbindung. Die Analyse gab 82,09% bis 82,99% Kohlenstoff und 7,91% bis 7,28% Wasserstoff. Die Formel $C_{60}\ H_{32}\ N_2\ O_2$ fordert 82,56% Kohlenstoff und 7,33% Wasserstoff. Behandelt man diesen Körper mit Jodaethyl, so erhält man keine reine Reaction mehr.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass Benzoylanilid ein tertiäres Amid ist und als ein Molecül Ammoniak, in welchem zwei Äq. Wasserstoff durch die zweiatomige Gruppe $C_{14}\ H_6$ und das dritte durch die Phenylgruppe ersetzt sind, betrachtet werden muss.

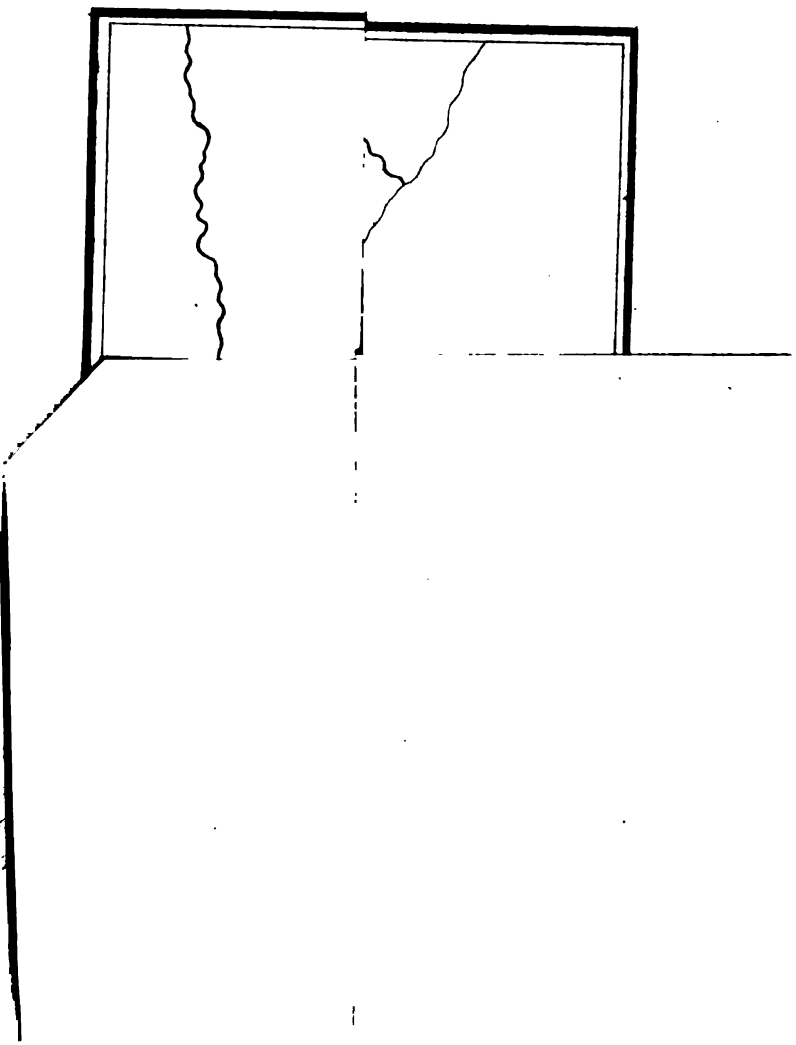
$$N\begin{cases} H \\ H \\ H \end{cases} \qquad N\begin{cases} C_{14}\ H_6 \\ C_{12}\ H_5 \end{cases}$$

Ammoniak. Benzoylanilid.

Das Product der Einwirkung des Jodaethyls auf Benzoylanilid stellt ein Ammoniumjodür vor, in welchem 2 Äq. Wasserstoff durch die zweiatomige Gruppe $C_{14}\ H_6$ und die übrigen zwei durch Phenyl und Aethyl ersetzt sind.

$$N\begin{cases} H \\ H \\ H \\ H.\ J. \end{cases} \qquad N\begin{cases} C_{14}\ H_6 \\ C_{12}\ H_5 \\ C_4\ H_5.\ J. \end{cases}$$

Die Verbindung $C_{60}\ H_{32}\ N_2\ O_2$ entspricht dem Ammoniumoxyd:



$$\begin{cases} N\,H_4.\,O \\ N\,H_4.\,O \end{cases} \qquad \begin{cases} N\,(C_{14}\,H_6,\,C_{12}\,H_5,\,C_4\,H_5).\,O \\ N\,(C_{14}\,H_6,\,C_{12}\,H_5,\,C_4\,H_5).\,O \end{cases}$$

Die salpetersaure Verbindung erhält man durch doppelte Zersetzung, wenn man zu einer Lösung der obenerwähnten Jodverbindung salpetersaures Silberoxyd (in Alkohol gelöst) hinzufügt. Zur Entfernung des überschüssigen Silbersalzes fügt man später dem Gemische pulverförmiges Chlornatrium bei. Die von dem Chlor- und Jodsilber abfiltrirte und im Wasserbade abgedampfte Lösung hinterlässt einen harzigen Rückstand, den man mit Wasser wäscht, um ihn vom Natronsalze zu befreien.

Die *salpetersaure* Verbindung ist harzartig, weich, löst sich in Alkohol auf und ist in Wasser und Äther unlöslich.

Die *essigsaure* Verbindung erhält man aus der vorhergehenden durch doppelte Zersetzung mit essigsaurem Kali, wobei Salpeter ausgeschieden wird. In den physikalischen Eigenschaften ist sie der salpetersauren Verbindung ähnlich.

Die beiden Verbindungen zersetzen sich beim Erhitzen und färben sich an der Luft nur äusserst wenig; sie wurden nicht analysirt.

Diese Verbindungen haben viel Anologie mit denen, die sich unter gleichen Umständen aus Hydrobenzamid bilden, nur sind die letzteren zweiatomisch, weil das Hydrobenzamid von zwei Molecülen Ammoniak abzuleiten ist.

(Aus dem Bulletin phys.-math. T. XVII N° 26.)

$\frac{30 \text{ Avril}}{12 \text{ Mai}}$ 1858.

Description d'un Halo observé à Toula le 20 février (4 mars) et le 22 février (6 mars) 1858, par A. KORSAKOF.

(Avec 3 planches.)

Le 19 février, la veille de l'observation, chasse-neige très fort avec un froid de — 3° à — 5° Réaumur.

Le 20 février, brouillard au lever du soleil; un froid de — 10° environ; point de vent. A 8 heures du matin le ciel s'éclaircit, et c'est à 9 heures que par un ciel à peu près pur a été aperçu le halo qui se composait des parties suivantes:

1) Un cercle blanc horizontal *BbbbB* passant par le soleil, d'une largeur égale au diamètre du soleil. Il y avait sur ce cercle deux parhélies *BB* à distance égale du soleil et l'un de l'autre, ces deux parhélies étaient tout à fait blancs comme le cercle.
2) Un cercle vertical *AaA* coloré d'environ 22° de rayon, dont le soleil occupait le centre. Sur cet anneau aux points de son intersection avec le cercle horizontal se trouvaient encore deux parhélies *A*, *A* avec un bord rouge très éclatant tourné vers le soleil. Le cercle était coloré de rouge en dedans,

les couleurs de l'arc-en-ciel se suivaient jusqu'au bleu, et étaient plus prononcées sur les côtés et le haut du cercle qu'ailleurs. Les deux parhélies *A*, *A* étaient éblouissants de lumière et avaient une légère teinte verdâtre.

3) Un cercle coloré *CccC* d'un diamètre à peu près double de celui du cercle *AaA*, ayant également le soleil pour centre, mais bien plus faible que le premier. De toutes les couleurs on ne voyait que le violet qui se trouvait à son bord extérieur, et le bleu et le vert dans quelques endroits seulement. Quand plus tard le halo commença à faiblir, c'est dans les points *c* et *c* que l'on pouvait plus facilement retrouver la trace du cercle *CccC*.

4) Un arc coloré *dDd* ayant la convexité tournée vers le soleil, tangent ou à peu près tangent au cercle extérieur *CccC*. Le rouge de cet arc se trouvait plus près du soleil et semblait être là où devrait être le rouge du cercle *CcC*. Les couleurs de cet arc étaient particulièment éclatantes, pleines et presque également prononcées à commencer du rouge jusqu'au violet. L'arc lui-même était plus large que l'anneau *AaA* et l'on n'en voyait qu'une petite partie.

N'ayant pas sous la main d'instrument plus propre à mesurer les angles visuels des différentes parties du halo, ces angles furent mesurés avec le secours d'un mètre portatif, en ouvrant ses deux branches à la grandeur de l'angle formé par le soleil, l'oeil et le point dont on mesurait la distance; l'ouverture de cet angle était ensuite mesurée sur un transporteur.

Voici les angles observés :

Le soleil se trouvait à la hauteur de 23° à 25° au dessus de l'orizon.

La distance des parhélies *A*, *A* du soleil *S* ou l'angle *STA* = 25° (on mesurait jusqu'au centre du parhélie *A* à peu près).

Le rayon de l'anneau intérieur *AaA* n'a pas été mesuré, mais cet anneau semblait passer par les parhélies *AA* de manière que le rouge de l'anneau formait le bord intérieur des parhélies.

Le rayon de l'anneau extérieur *CcC* ou l'angle *STC* = 50° à 55°.

La distance des parhélies blancs *BB* du soleil ou l'angle *STB* égale à leur distance entre eux ou à l'angle *BTB* = 106°.

Cherchant pour la grandeur de cet angle visuel, la distance azimutale du parhélie *B* du soleil, on trouve pour la hauteur de celui-ci de 23° au dessus de l'horizon l'angle *STB* égal à 120°22′. Cette grandeur monterait à 121°54′ pour la hauteur du soleil de 24° au dessus de l'horizon.

La distance du sommet de l'arc *dDd* au soleil ou l'angle *STD* = 50°.

L'étendue de cet arc, ou l'angle visuel *dTd* = 30° environ.

Tous ces angles ont été mesurés à 10 heures du matin le 20 février (4 mars) 1858.

A 11 heures le halo était déjà bien plus faible et vers midi il fut couvert par des nuages et s'affaiblit tout à fait.

On voyait flotter dans l'air des points brillants,

mais la forme de ces particules de glace n'a pas été observée.

Un halo pareil a été revu à Toula le 22 février, mais toutes les parties en étaient plus faibles, quelques unes manquaient tout à fait.

En comparant la force relative des différentes parties du halo décrit ci-dessus, on est amené à conclure, d'après l'explication que Brandes en donne (Gehler's *Physikalisches Wörterbuch*), que parmi les positions des prismes de glace qu'il admet flottants dans l'air, il devait se trouver ce jour une prépondérance bien prononcée des positions verticales; l'éclat éblouissant des parhélies *A*, *A*, l'existence du cercle horizontal et enfin l'existence et l'éclat des couleurs de l'unique arc tangent *dDd*, toutes ces parties provenant de la reflexion ou de la réfraction que les rayons éprouvent dans des prismes verticaux, paraît le prouver assez clairement. Le peu d'étendue de l'arc *dDd* et l'affaiblissement rapide de ces branches semble indiquer même que les prismes n'éprouvaient que de faibles oscillations autour de la verticale, ce qui peut s'expliquer par le calme qui régnait ce jour dans l'atmosphère et par la forme allongée des cristaux qui leur faisait prendre la position verticale de préférence à toute autre, comme rencontrant le moins de résistance pendant sa chute dans l'air.

Cela posé, les parties du halo s'expliquent de la la manière suivante:

Le cercle horizontal (Fig. 1.) par la réflexion des rayons par les facs des prismes verticaux, ces prismes étant bien plus nombreux que tous les autres.

En donnant aux prismes la forme hexagonale, la

plus ordinaire des cristaux de glace, au lieu de la forme triangulaire que leur assignait Brandes, il me semble que les parhélies *BB* pourraient être expliqués par la double réflexion intérieure des rayons solaires dans ceux de ces prismes qui flottent dans une position verticale. (Brandes ne les explique pas, n'ayant pas de notions assez exactes sur leur position relativement au soleil.)

Un rayon tombant perpendiculairement sur une face (Fig. 2. *a. b.*) du cristal, serait réfléchi d'abord par la face (*cd*) ensuite par la face (*ed*) et sortirait dans une direction perpendiculaire à la face (*af*) en formant un angle de 120° avec le rayon incident. Cet angle de 120° entre le rayon incident et le rayon doublement réfléchi resterait le même pour chaque rayon oblique à la face (*ab*) du cristal, mais qui aurait subi la double réflexion sur les faces (*cd*) et (*ed*) ce qu'il est facile de voir sur la figure: Le rayon (Fig. 2. *b*) réfracté d'abord par la face (*ab*) est réfléchi par les faces (*cd*) et (*ed*) et une seconde fois réfracté dans le sens contraire par la face (*af*) ce qui annule la première réfraction et fait suivre aux rayons de couleurs différentes une même direction formant l'angle de 120° avec le rayon incident.

La double réflexion des rayons dans les prismes hexagonaux commence à la position du prisme (Fig. 2. *b*) où le rayon rouge est le premier rayon pleinement réfléchi par la face (*cd*) et cesse à la position (Fig. 2. *c*) où le rayon rouge est le dernier rayon réfléchi par la face (*ed*) du prisme.

Comme toutes les positions du prisme, se trouvant entre ces deux positions limites, entre lesquelles il y

a environ 25° de différence, réfléchissent le rayon solaire dans une même direction parallele, il en doit résulter un renforcement de lumière blanche (comparativement à l'intensité du cercle bleu qui n'envoie à l'oeil que la lumière réfléchie par une seule position du prisme) à 120° du soleil, ce qui me paraît suffisant pour expliquer les parhélies *B*, *B* observés à cette distance.

La prépondérance bien marquée des positions verticales des prismes me paraît expliquer l'absence, dans le halo décrit ci-dessus, d'un anneau entier situé à cette distance du soleil, anneau vertical dont le soleil occupe le centre qui devrait être vu si les prismes flottaient indifféremment dans toutes les positions.

Il n'en serait pas ainsi si les prismes étaient triangulaires; alors la lumière réfléchie intérieurement ne suivrait pas à sa sortie du prisme une seule et même direction, car les rayons obliques, n'étant réfléchis qu'une fois, seraient réfractés deux fois dans le même sens et sortiraient divergents et non pas parallèles comme les rayons doublement réfléchis dans les prismes hexagonaux.

Nous devons pourtant remarquer que cette double réflexion serait très faible dans les prismes dont la section est un hexagone régulier. Car il n'y aurait que très peu de rayons obliques qui l'éprouveraient; pour la rendre possible aux rayons tombant normalement aux faces du prisme, il faudrait que ce dernier, tout en conservant la grandeur de ces angles de 120° et le nombre de ces faces, les ait plus éloignées du centre les unes que les autres, comme

par exemple dans la forme représentée sur la figure, où deux faces du prisme sont plus éloignées que les autres.

Comme il existe entre les faces (*ab*) et (*cd*) du prisme hexagonal un angle dièdre de 60°, il n'y a rien à changer à l'explication que Brandes donne des différentes parties du halo avec le secours de prismes triangulaires.

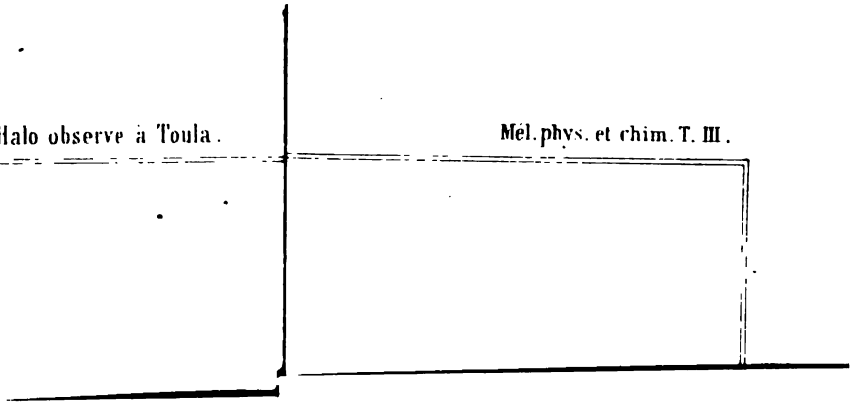
Ainsi: Le cercle vertical intérieur *AaA*, dont le rayon 22° approche assez près du rayon observé, provient de la réfraction minimum par les faces (*ab*) et (*cd*) du prisme hexagonal (Fig. 3).

Les parhélies *A*, *A* proviennent d'une pareille réfraction minimum dans les prismes verticaux, dont il se trouvait une quantité comparativement plus grande.

Le cercle *CccC* extérieur me paraît dans ce cas devoir être expliqué, d'accord avec Brandes, par la réfraction maximum du rayon par les mêmes faces (*ab*) et (*cd*) formant entre elles un angle de 60° (Fig. 4).

La faiblesse comparative ainsi que la disposition de ces couleurs me paraît exclure les deux autres explications de Brandes, savoir: 1°, le minimum de réfraction dans un angle de 90° du bout du prisme, et 2°, la réfraction consécutive dans deux prismes de 60°. Car dans tous ces deux cas cet arc, tout en étant plus large, présenterait le même aspect que le cercle intérieur *AaA*, c.-à-d. aurait le rouge plus prononcé que le violet, tandis que dans le halo décrit ci-dessus le rouge manquait complètement et la distance des couleurs entre elles paraissait égale à celle dans le cercle *AaA* et était bien moindre que dans l'arc tangent *dDd*.

Lith. R. Hendrickson



Le rayon, donné par la théorie à ce cercle, serait égal à 44°1′, ce qui diffère cependant un peu de l'observation.

L'arc *dDd* tangent au cercle extérieur peut s'expliquer, comme Brandes l'a fait pour un arc pareil tangent au cercle intérieur, par la réfraction minimum du rayon dans les bouts des prismes coupés perpendiculairement à leur axe, ce qui donnerait pour la distance de cet arc du soleil 44°52′ (Fig. 5).

La grandeur de cette distance qui correspond à la grandeur 44°1′ du rayon du cercle *CccC*, auquel l'arc *dDd* est à peu près tangent, me semble indiquer une faute dans l'évaluation de cet angle pendant l'observation, faute très probable, vu le peu de justesse de l'instrument qui a servi à la mesure de l'angle.

La marche du phénomène, qui s'affaiblit à mesure que le soleil montait à l'horizon, s'accorde avec l'explication.

St-Pétersbourg, le 10 (22) mai 1858.

(Tiré du Bulletin phys.-math. T. XVII. N° 19.)

$\frac{7}{19}$ Januar 1859.

Aus einem Briefe des Hrn. Akademikers ABICH an den beständigen Sekretair.

Tiflis, den 2. December 1858.

Meine Reise hätte bei der vorgerückten Jahreszeit eine bei Weitem schwierigere sein können; eine wesentliche Hemmung, welche dieselbe von dieser Seite nach der Abreise von Moskau am 14. October erlitt, trat erst jenseits Woronesh mit der Annäherung an das donische Kosakenland ein. Ein mit Heftigkeit einsetzender sehr kalter Nordost machte der bis dahin milde gewesenen Witterung ein überraschend plötzliches Ende und umgab uns im Verlauf von 24 Stunden mit Scenen ächt nordischer aber so eigenthümlicher Art, dass sie um des meteorologischen Interesses willen einer Erwähnung verdienen.

Mit dem Eintritte des Nordost erfolgte am Abend des 20., etwa unter dem 49° 30′ der Breite, eine augenblickliche Trübung des bisher heiteren Himmels. Die Temperatur sank unter Null und mit vermehrter nebliger Beschaffenheit der Atmosphäre stellte sich ein feines Schneetreiben ein, welches mit geringer Unterbrechung die Nacht und bei steigender Intensität des Windes und der Frostkälte am nächsten Tage fortdauerte. Gegen Abend des 21. nahm der Wind sturmartigen Charakter an und bedingte bei vermehrtem

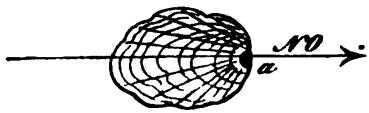
Schnee ein starkes Schneegestöber (метель), wie es in der Steppe einheimisch ist, welcher die Weiterreise unthunlich machte. Der nächste Morgen zeigte auf der Station Sestrikovskaja ein sonderbares, mir neues Schauspiel. Die Gewalt des Sturmes und mit demselben das Schneetreiben hatten aufgehört, aber der gefallene Schnee zeigte sich in wahres Firneis umgewandelt. Feld und Flur, wie alle Gegenstände waren von blankem durchsichtigen Eise völlig überzogen und incrustirt. Die ganze Natur, soweit das Auge reichte, erschien im vollesten Sinne des Wortes vergletschert. Die Eiskruste auf der Fläche war so stark, dass leichtes Fuhrwerk darüber hinwegrollte, ohne sie zu durchbrechen. Ein Schlittschuhläufer hätte, auch über den Weg hinaus, nach allen Richtungen in das Weite fliegen können, wenn die Pflanzenstengel, Gräser und Stoppeln der Steppe und der Felder nicht gebieterische Hindernisse entgegenstellten, denn alle diese verdorrten Pflanzentheile waren in senkrechte und viel verzweigte Eissäulen und Bäumchen von 1 bis $1\frac{1}{2}$ und 2 Zoll Dicke verwandelt. In einer jeden dieser zahllos an der Oberfläche des eisbedeckten Bodens mehr oder minder knorrig emporragenden Protuberanzen (Fig. 1) befand sich der Pflanzenstengel oder Halm stets hinter der Windseite (d. h. im *lee*) unmittelbar am Rande der Eissäulen*). Die letzteren selbst, im Durchschnitt mehr oder minder elliptisch, deuteten mit übereinstimmenden Längenachsen auf die Richtung des statt gehabten Windes (Fig. 2).

*) Analog der Lage des randlichen Sipho bei den Cephalopoden.

Fig. 1.

Die Eiskruste mit den vereisten Gräsern und Stengeln.

Fig. 2.



Querdurchschnitt der grossen Stalaktiten, bei *a* der Pflanzenstengel.

Das Eis dieser umgekehrten Stalaktiten war vollkommen dem Gletscher-Eise zu vergleichen; durchsichtig, von feinen Poren und Rissen durchzogen, die eine radiale Disposition zu den randlich am hinteren Ende liegenden Pflanzenstengeln zeigten. — Kleine Gruppen von derartigen Stengeln und Gräsern von 6 bis 7 Zoll Höhe und wenigen Loth Eigengewicht, dicht über dem Boden mit ihren Eiskrusten abgebrochen, besassen ein Gewicht von 2 bis $2^1/_2$ Pfund Eis.

Sträucher und Bäume von 6 bis 8 Fuss Höhe im Garten neben dem Stationsgebäude waren unter der Last des an ihnen haftenden Eises bis zum Boden gebeugt und schienen mit dem grössten Theile ihrer häufig eingeknickten Äste und Zweige völlig mit demselben verwachsen. — Sämmtliche, dem Einflusse des Windes ausgesetzten Theile der Gebäude, waren mit Eisüberzügen von ähnlicher Beschaffenheit und Dicke, wie die der freistehenden Pflanzenstengel, bedeckt. — Alle der Windseite zugekehrten Fenster waren zu Dop-

pelfenstern geworden, denn einer jeden Scheibe hatte sich eine vollständig abschliessende, diaphane Eistafel mit schwach undulirender Oberfläche (wie vom Winde gekräuseltes Wasser) vorgelegt, deren Dicke unten einen viertel und oben einen achtel Zoll betrug. Ein Zwischenraum von etwa einer halben Linie trennte diese, nach der Innenseite ganz glatten und ebenen Eisscheiben vom Glase, und gestattete durch leisen Eindruck dieselben in Bruchstücke zu zerlegen oder vermittelst eines Messers als ganze Tafel herauszulösen. — Bei noch immer anhaltendem starken Nordost war der Barometerstand um 11 Uhr auf der Station Sestrikovskaja 586,20 halb. engl. L., T. = 6°. Das Psychrometer zeigte $t = 0$ und $t' = 0$. Um 2 Uhr desselben Tages bei der Abreise war der Stand des letzteren + 0,2 und das befeuchtete Instrument oder t' ebenfalls + 0,2° R. — Die Wolkenform gegen Nordost *Cumulo-stratus*, gegen West *Nimbus*. Die hier angedeuteten Erscheinungen blieben bis zur nächsten Poststation völlig dieselben, wo das Psychrometer um 6 Uhr Abends bei nebliger Luft und Windstille $t = +1{,}6$ und $t' = +1{,}4$ zeigte. Mit weiterer Entfernung gegen Süden fingen die Eis- und Schnee-Anhäufungen an, immer mehr, und zwar nicht etwa durch Schmelzung allein, abzunehmen, vielmehr ergaben die Nachfragen, dass das Phaenomen der Vereisung daselbst nur in sehr geringem Maasse statt gefunden hatte. In der Breite der Station Russkaja (48° 40′) verschwand jede Spur von Eis und Schnee. Noch weiter südlich war in den vorhergegangenen Tagen nur Regen mit etwas Schnee gemengt bemerkt worden. Vom Donetz an (48°) war nur Regen gefallen und hatte die Wege bis Novo-

Tscherkask sehr verschlechtert. — Am 26. Octob. beobachtete ich auf der ersten Station jenseits des Don um 11 Uhr bei klarem Wetter,

Barom.: 599,60; Temp. 8,7 (draussen),
Psychr.: $t = 8°0$; $t' = 8°7$.

Am 29. Octob. auf der letzten Station vor Stavropol dagegen:

Barom.: 581,2; Temp. + 8,2 (im Zimmer),
Psychr.: $t = -2,9$; $t' = -3,2$.

Werden nun sämmtliche zwischen Don und Donetz gemachte meteorologische Wahrnehmungen unter einen gemeinsamen Gesichtspunkt gestellt, so möchte folgende Deutung des interessanten Phaenomens der intensiven momentanen Eisbildung die meiste Wahrscheinlichkeit für sich haben. Eine Luftmasse, dem *maximum* absoluter Feuchtigkeit bei + 6 bis 7° mittlerer Temperatur nahe, durch südwestliche Strömung vom Bassin des Schwarzen und Asow-Meeres herbeigeführt, nahm das ganze Gebiet zwischen Don nnd Donetz ein, als eine locale Strömung von besonderer Heftigkeit einen 4 bis 5° kalten und trockenen Luftstrom aus NO. plötzlich in diese Region hineinführte. Diese Voraussetzung würde alle auf der Durchfahrt durch den kalten Strom wahrgenommenen Erscheinungen, wie mir scheint, befriedigend erläutern. Während in der Mitte des Stromes, wo die niedrigste Temperatur sich mit der stärksten Bewegung verband, der Niederschlag sich nur als feiner Schnee gestaltete, ging derselbe mit Annäherung an die südliche Contactszone in Regen über, dessen augenblickliches Gefrieren die Eisbildung bewirkte; ein Process, der in

höheren Regionen der Atmosphäre wahrscheinlich eine Hagelbildung zur Folge gehabt haben würde. Wie sehr übrigens ganz analoge Phaenomene im Laufe der winterlichen Jahreszeit an die grosse Contactszone gebunden sind, welche die Begegnung der feuchten Luft des Schwarzen Meer-Bassins mit der trockenen, kalten Continental-Luft der asiatischen Steppe auf der nordwestlichen Seite des Kaukasus vermittelt, ergeben die meteorologischen Beobachtungen in Pätigorsk in Verbindung mit den Schilderungen beobachtender Bewohner in Jekaterinodar, Stavropol und Georgiewsk. — Es besteht eine bestimmte Zone, welche die genannten Orte mit aufzunehmen scheint, wo eine *verglas* Bildung ganz analoger, wenn auch selten so intensiver Art, wie die angeführte, so sehr Regel ist, dass sie einen durchgreifenden, höchst nachtheiligen Einfluss auf die Baumvegetation, zumal auf die Cultur der Fruchtbäume, ausübt. Erfahrene Hortologen in Pätigorsk und der Umgegend bezeichnen die Häufigkeit des *verglas* mit seinen verletzenden Folgen für Stämme und Äste, als den alleinigen Grund, der alle ihre Bemühungen, gute Obstbäume zu ziehen, vereitelt. — Das Eintreten der *Bora* längs des ganzen niedrigen Kammes des nordwestlichen Kaukasus, deren Verheerungen auf der südwestlichen Gebirgsseite nur zu bekannt sind, scheint diejenigen Höhenpunkte eines niemals *völlig* ruhenden meteorologischen Kampfes zwischen den beiden grossen climatischen Gegensätzen zwischen dem Westen und dem Osten zu bezeichnen, wo die vorhin angedeutete, im normalen Verhältnisse in der Ebene liegende, oscillirende Contactszone durch den überwiegenden Angriff der, in

langer Dauer, herandringenden Steppenluft, in westlicher Richtung selbst bis über den Kamm des Gebirges hinweggedrängt wird. — Ich erinnere nur an die Erscheinungen, welche im Jahre 1848 den bekannten Untergang der Kriegs-Brigg in der Bucht von Novo-Rossijsk zur Folge hatten. — Es war eine momentane Eisbildung, aus der feuchten und warmen Meeresluft, unter dem Einfluss der *Bora* von — 12° R. erzeugt, welche das Schiff am Anker mit seiner ganzen Equipage in den Abgrund drückte.

Einige ausgezeichnet schöne Herbsttage begünstigten vom 6. bis zum 8. einen beabsichtigten Besuch der Hüttenwerke von Alagyr am Ausgange des Nari-Don Thales, so wie der Gruben von Sadon, einige dreissig Werst im Inneren des Hochgebirges, woselbst an demselben Tage das erste Pochwerk in Gang gesetzt wurde, welches der Kaukasus besitzt. Dem mit vielen, durch starken Schneefall herbeigeführten Schwierigkeiten verknüpften Übergang über das Gebirge folgte am 11. der Eintritt in das schöne Clima Georgiens, dessen winterliche Vorzüge sich auch bis zum heutigen Tage noch nicht verleugnet haben, indem wir hier seit meiner Ankunft eines ununterbrochen schönen Wetters geniessen, welches leichte Anflüge von Frost, bei meistens wunderbar klarem Himmel, allein von den besten Herbsttagen unterscheiden.

(Aus dem Bulletin phys.-math. T. XVII N° 29.)

$\frac{18}{30}$ März 1859.

Über die quantitative Bestimmung der Hippursäure vermittelst der Titrirmethode, von ROBERT WREDEN.

Die quantitative Bestimmung der Hippursäure in thierischen Flüssigkeiten, in welchen sie gewöhnlich nur in äusserst geringen Quantitäten auftritt, war bis jetzt eine sehr beschwerliche, ja häufig ganz unmögliche. Die Untersuchungsmethoden waren sämmtlich umständlich, denn sie basirten sich alle auf die Ausscheidung der Hippursäure in reinem Zustande und waren deshalb wiederholten Abdampfens und Ausziehens mit Alkohol und Äther etc. benöthigt. Besonders fühlbar war aber dieser Übelstand bei den Harnanalysen, die jetzt doch seit Einführung der Titrirmethode von jedem Arzte ohne erheblichen Zeit- und Müheaufwand leicht ausgeführt werden können. Diese Lücke in den Harnanalysen ist nun leicht auszufüllen, wenn man die Unlöslichkeit des hippursauren Eisenoxydes benutzt und eine titrirte Chloreisenlösung anwendet, von der jeder Cubikcentimeter genau 10 Milligrammen Hippursäure entspricht.

Neutrale Lösungen von hippursauren Alkalien und Eisenchlorid geben bekanntlich einen voluminösen isabellfarbenen Niederschlag, der in Wasser vollkommen

unlöslich ist, denn in dem Waschwasser bringt Schwefelcyankalium und ein Tropfen Salpetersäure auch nicht die leiseste Spur von rosa Färbung hervor. In siedendem Wasser backt sich dieser Niederschlag zu einer braunen, harzähnlichen Masse zusammen; kochender Alkohol jedoch löst ihn in grosser Menge und nach dem Erkalten scheiden sich Büschel von rothen, schiefen rhombischen Säulen aus.

Da in den besten und neuesten Werken der organischen Chemie die Zusammensetzung dieser Verbindung nirgends genau angegeben ist, so musste ich mich erst durch zwei vorhergehende Analysen überzeugen, dass dieser Niederschlag kein Hydratwasser, wie die übrigen hippursauren Salze, enthält und dass seine Zusammensetzung genau der Formel $C_{54}H_{24}Fe_2N_3O_{15}$ entspricht. Zu diesem Zwecke wurde der in hippursaurer Natronlösung durch Eisenchlorid erhaltene Niederschlag so lange mit destillirtem Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser mit Schwefelcyankalium und Salpetersäure keine Spur von Färbung mehr gab, darauf bei 100° C. getroknet und endlich eine bestimmte Quantität davon im Platintiegel geglüht, bis sämmtliche Kohle verbrannt war.

0.369 Grm. hippursaures Eisenoxyd gaben 0,052 Grm. Eisenoxyd.
0,723 » » » » 0,101 » »

Folglich sind in 100 Theilen hippursauren Eisenoxyds enthalten:

	gefunden		berechnet
	I	II	
$C_{54}H_{24}N_3O_{15}$	85,91	86,03	86,441.
Fe_2O_3	14.09	13,97	13,559.

Das Princip der Hippursäurebestimmung beruht also auf der Eigenschaft der hippursauren Alkalien

von einer *neutralen* Eisenchloridlösung gefällt zu werden. Da nun die Zusammensetzung der hierbei ausfallenden Verbindung bekannt ist, so lässt sich leicht aus dem verbrauchten Volum einer titrirten Eisenlösung der Gehalt an Hippursäure berechnen. Zwei Hauptbedingungen sind jedoch hiebei zu beachten: Erstens müssen beide Lösungen vollkommen *neutral* sein, denn der geringste Überschuss von Säure, selbst von Essigsäure, lässt die Reaction ausbleiben. Hierin ist auch der Grund zu suchen, weshalb die Phosphorsäurebestimmung im Harne, die doch auch vermittelst einer Chloreisenlösung ausgeführt wird, durch den gleichzeitigen Gehalt desselben an Hippursäure nicht unrichtig gemacht wird. Es bildet sich nämlich beim Ausfällen des basischen phosphorsauren Eisenoxydes freie Salzsäure, welche die Hippursäurereaction verhindert. Zweitens, um den Endpunkt der Reaction, d. h. den zugesetzten geringen Überschuss von Eisenchloridlösung wahrzunehmen, legt man ein mit Ferrocyankaliumlösung getränktes Stück Filtrirpapier auf einen weissen Porzellanteller und drückt mit einem Glasstabe, an welchem ein Tropfen der Mischung hängt, ein doppeltes Stück Filtrirpapier dagegen; wenn ein Überschuss von Chloreisenlösung zugegen war, so stellt sich in wenigen Secunden eine *blaue* Färbung ein.

Die titrirte Chloreisenlösung, von der jeder CC genau 10 Milligrammen Hippursäure ($C_{18}H_9NO_6$) entsprechen muss, kann man auf zweierlei Art bereiten:

1) Man nimmt 2,0885 Grm. chemisch reines Eisen, löst es in reiner Salzsäure und leitet Chlorgas in die Lösung so lange bis alles Chlorür in Chlorid ver-

wandelt worden ist, darauf verdampft man vorsichtig die Lösung zur Trockne im Wasserbade, löst den Rückstand unter Vermeidung jedes Verlustes in Wasser und verdünnt bis auf 2000 CC. Jeder CC der Lösung fällt dann 10 Milligramm Hippursäure ($C_{18}H_9NO_6$) aus. Jedenfalls aber muss die benutzte Eisenchloridlösung Chlorür- und Salzsäurefrei sein.

2) Besser noch ist die zweite Methode: man nimmt eine Eisenchloridlösung von unbestimmter Concentration und ermittelt ihren Gehalt durch Titriren. Zu diesem Zwecke nimmt man z. B. 0,500 Grm. Hippursäure, neutralisirt sie mit doppeltkohlensaurem Natron und verdünnt die Lösung auf 250 CC. Jede 50 CC Lösung enthalten dann 0,100 Grm. Hippursäure. Zu diesen 50 CC Lösung lässt man nun allmählig die Eisenchloridlösung aus der Mohr'schen Pipette zufliessen so lange, bis ein Tropfen der Mischung, auf die oben angegebene Art geprüft, eine deutliche blaue Färbung giebt. Das bis zu diesem Punkte verbrauchte Volum der Eisenchloridlösung entspricht dann den 0,100 Grm. Hippursäure und es ist nun sehr leicht den nöthigen Wasserzusatz auszurechnen, um die Eisenchloridlösung auf eine solche Stufe der Verdünnung zu bringen, dass jeder CC 0,010 Grm. Hippursäure entspricht. Jedenfalls ist es aber zweckmässiger, nicht gleich die ganze berechnete Wassermenge zuzusetzen, sondern immer etwas weniger, und sich durch wiederholtes Prüfen mit der bekannten Hippursäurelösung von der Richtigkeit des Titre zu überzeugen. Diese zweite Methode ist der ersteren jedenfalls vorzuziehen, da bei ihr der durch den überschüssigen Zusatz von Eisenlösung bedingte Fehler schon

bei der Titrirung mit inbegriffen ist und man sich auch den Grad der blauen Färbung merken kann, durch welchen die Endreaction angezeigt wurde.

Was die Ausführung der Hippursäurebestimmung im Menschenharne anbetrifft, so muss zuerst aus demselben die Phosphorsäure entfernt werden. Zu diesem Zwecke versetzt man denselben mit einer Mischung von 1 Vol. kalt gesättigter salpetersaurer Barytlösung und 2 Vol. kalt gesättigter Ätzbarytlösung. Gewöhnlich ist 1 Vol. dieser Mischung vollkommen genügend um alle Phosphor- Schwefel- und Harnsäure aus 2 Vol. Harn auszufällen; sollte aber aus der vorangegangenen Phosphorsäurebestimmung ersichtlich sein, dass die gewöhnliche Quantität Barytlösung nicht hinreichend sein kann, so setzt man mehr von derselben zu, z. B. $1^1/_2$ Vol., 2 Vol. etc.

Zur Hippursäurebestimmung misst man 60 CC Harn ab, vermischt ihn mit 30 CC Barytlösung; von der abfiltrirten Flüssigkeit misst man 75 CC, entsprechend 50 CC Harn, ab und neutralisirt sie vorsichtig mit verdünnter Salpetersäure. In dem auf diese Art vorbereiteten Harn lässt sich alsdann mit grosser Genauigkeit die Quantität der Hippursäure bestimmen, nur muss man nicht vergessen, nach jedem verbrauchten halben CC der Eisenchloridlösung einen Tropfen der Mischung auf die oben angegebene Weise zu prüfen. Desgleichen ist es von Wichtigkeit, sich bei der Bereitung des Eisenchloridtitre die Intensität des blauen Fleckes genau gemerkt zu haben, den man als Endpunkt der Reaction bekommen hat. Ferner muss man bei den Harnanalysen immer erst den Phosphorsäuregehalt bestimmen, denn es könnte der Fall eintreten,

dass die Phosphorsäure besonders stark vermehrt wäre; dann müssten aber statt 30 CC Barytlösung mehr zugesetzt werden, z. B. 60 CC Harn müssten mit 40 CC Barytlösung versetzt werden und davon 83,3 CC (= 50 CC Harn) zur Hippursäurebestimmung abgemessen werden.

Also vollständige Entfernung der Phosphorsäure und vorsichtige Neutralisirung des erhaltenen alkalischen Gemisches sind die beiden Hauptbedingungen, von denen das Eintreten und Ausbleiben der Reaction abhängig ist. Da nun aber das Erfüllen dieser Bedingungen keine grosse Schwierigkeiten macht, so folgt hieraus, dass die sonst so äusserst schwierige quantitative Bestimmung der Hippursäure im Harne gesunder und kranker Menschen jetzt für jeden Arzt leicht ausführbar geworden und somit ein neues Feld im Gebiete der pathologisch-chemischen Forschung eröffnet worden ist.

Um die Richtigkeit der nach dieser Methode vollzogenen Hippursäurebestimmung im Menschenharne näher zu bestätigen, wurden folgende Versuche ausgeführt:

1) Der Harn wurde gleich nach dem Mittag von einem gesunden 23jährigen Manne gesammelt; er war sehr schwach sauer, hellgelb (Farbe II nach Vogel), klar, besass das specif. Gew. von 1,012 und enthielt 0,102% PhO_5.

   a) 60 CC von diesem durchfiltrirten Harne wurden mit 30 CC Barytlösung vermischt. Vor der vom voluminösen, weissen Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit wurden 75 CC (= 50 CC Harn)

abgemessen, dieselben vorsichtig mit verdünnter Salpetersäure neutralisirt und darauf in die neutrale Flüssigkeit allmählig die titrirte Eisenchloridlösung aus einer Mohr'schen Pipette zufliessen gelassen. Hiebei wurden bis zur eben beginnenden Reaction mit Ferrocyankalium 13,8 CC, bis zum Hervorbringen eines deutlich blauen Fleckes aber 15 CC Eisenlösung verbraucht. Folglich waren in 50 CC Harn 0,150 Grm. Hippursäure (= 0,3%) enthalten.

b) In 60 CC desselben Harnes wurden 0,096 Grm. Hipps. vermittelst doppeltkohlensauren Natrons unter gelindem Erwärmen aufgelöst, wobei aber vom letzteren nicht soviel zugesetzt wurde, dass der Harn seine saure Reaction verloren hätte. Diese 60 CC Harn wurden gleichfalls mit 30 CC Barytlösuug vermischt und mit der Mischung wie oben verfahren. 75 CC der Mischung (= 50 CC Harn) verbrauchten bis zur beginnenden Reaction 21,5 CC Eisenlösung, bis zur Endreaction 23 CC. Da nun in diesen 50 CC Harn ausser den eigenen 0,150 Grm. noch 0,080 Grm. Hippursäure aufgelöst waren, so mussten im Ganzen folglich in ihnen 0,230 Grm. Hipps. enthalten sein = 23 CC Eisenchloridlösung.

2) Von demselben Manne wurde der Morgenharn gesammelt; er war klar, hellgelb (F. = II½), schwach sauer, zeigte das specif. Gew. von 1,015 und enthielt 0,12% PhO_5.

a) 75 CC der Mischung (= 50 CC Harn) verbrauchten bis zur beginnenden Reaction 11 CC, bis zur

Endreaction 12,5 CC Eisenlösung = 0,125 Grm. Hipps. (= 0,25%).

b) In 60 CC desselben Harnes wurden 0,083 Grm. Hipps. aufgelöst. 75 CC der Mischung, welche folglich 0,1948 Gr. Hipps. (= 0,125 + 0,0698) enthielten, verbrauchten bis zur beginnenden Reaction 18,3 CC, bis zur Endreaction 19,5 CC Eisenlösung.

3) Von einem gesunden 34jährigen Manne wurde der Morgenharn gesammelt; er war klar, schwach sauer, von dunkelgelber Farbe (III½); besass das specif. Gew. von 1,026 und enthielt 0,134% PhO_5.

a) 75 CC der Mischung (= 50 CC Harn) verbrauchten bis zur beginnenden Reaction 27,4 CC, bis zur Endreaction 28,5 CC Eisenlösung = 0,285 Grm. Hippurs. (= 0,57%).

b) In 60 CC desselben Harnes wurden 0,095 Hippurs. aufgelöst. 75 CC der Mischung, welche folglich 0,3641 Grm. Hipps. (= 0,285 + 0,0791) enthielten, verbrauchten bis zur beginnenden Reaction 34,2 CC, bis zur Endreaction 36 CC Eisenlösung.

4) Der Harn wurde am Nachmittag von einem 21jährigen, gesunden Manne gesammelt; er war sauer, hellgelb (II½), hatte das specif. Gew. von 1,016 und zeigte 0,11% PhO_5.

a) 75 CC der Mischung (= 50 CC Harn) verbrauchten bis zur beginnenden Reaction 18 CC, bis zur Endreaction 19,5 CC Eisenlösung = 0,195 Grm. Hipps. (=0,39%).

b) In 60 CC desselben Harnes wurden 0,120 Grm. Hipps. aufgelöst. Folglich mussten in 75 CC der Mischung 0,295 Grm. Hipps. (= 0,195 + 0,100) enthalten sein; sie verbrauchten bis zum Anfange der Reaction 28,5 CC, bis zum Ende der Reaction 30 CC der Eisenlösung.

5) Der Harn wurde am Vormittage von einem gesunden 32jährigen Manne gesammelt; er war sehr schwach sauer, blassgelb (I), zeigte das specif. Gew. 1,009 und enthielt nur 0,030% PhO_5.

a) 75 CC der Mischung (= 50 CC Harn) verbrauchten bis zur beginnenden Reaction 9,3 CC, bis zur Endreaction 10,5 CC Eisenlösung = 0,105 Grm. Hipps. (0,21%).

b) In 60 CC desselben Harnes wurden 0,053 Grm. Hipps. aufgelöst, die Lösung neutral gemacht und ausserdem noch 0,074 Grm. neutrales harnsaures Kali aufgelöst. In 75 CC der Mischung waren folglich 0,1491 Grm. Hipps. (= 0,105 + 0,0441) und 0,0546 Grm. neutrales harnsaures Kali enthalten. Diese 75 CC verbrauchten bis zur beginnenden Reaction 13,7 CC und bis zur Endreaction 15,2 CC Eisenlösung.

6) Der Harn wurde gleich nach dem Mittage von einem 26jährigen gesunden Manne gesammelt. Er war klar, schwach sauer, hellgelb (II), besass das spec. Gew. 1,011 und enthielt 0,092% PhO_5.

a) 75 CC der Mischung (= 50 CC Harn) verbrauchten bis zur beginnenden Reaction 12,3 CC, bis zur Endreaction 13,5 CC Eisenlösung = 0,135 Grm. Hipps. (= 0,27%).

b) In 60 CC Harn wurden wie oben 0,072 Grm. Hipps. und 0,093 Grm. neutrales harnsaures Kali aufgelöst. Folglich waren in 75 CC der Mischung 0,195 Grm Hipps. (= 0,135 + 0,060) und 0,0775 Grm. neutrales harnsaures Kali enthalten. Diese 75 CC verbrauchten bis zur beginnenden Reaction 17,5 CC, bis zur Endreaction 19,3 CC Eisenlösung.

7) Der Harn wurde von einem soporösen Typhuskranken gesammelt. Er war dunkelgelbroth (V½), stark sauer, trübe, zeigte das specif. Gew. 1,028 und enthielt 0,150% PhO_5. Das Sediment bestand aus saurem harnsauren Natron und Harnsäurekrystallen.

a) 75 CC der Mischung (= 50 CC Harn) verbrauchten bis zum Beginnen der Reaction 20,5 CC, bis zum Ende der Reaction 22 CC Eisenlösung = 0,220 Grm. Hipps. (= 0,44%).

b) In 60 CC desselben Harnes wurden 0,068 Grm. Hipps. aufgelöst; folglich enthielten 50 CC Harn 0,2766 Grm. Hipps. (= 0,220 + 0,0566). 75 CC der Mischung verbrauchten bis zur anfangenden Reaction 26,5 CC, bis zur Endreaction 28 CC Eisenlösung.

8) Zu diesem Versuche wurde der Harn von einem an Lungenentzündung darniederliegenden Kranken genommen. Der Harn war sehr dunkelgelbroth (VI), stark sauer, trübe, zeigte das specif. Gew. 1,030 und enthielt 0,190% PhO_5.

a) 75 CC der Mischung (= 50 CC Harn) liessen beim Zufliessen der Eisenchloridlösung keinen

isabellfarbenen Niederschlag ausfallen, sondern einen *gelblich weissen*, der sich als phosphorsaures Eisenoxyd auswies. Die überstehende Flüssigkeit war stark sauer geworden.

b) Es wurden daher 60 CC desselben Harnes mit 40 CC Barytlösung vermischt und von der abfiltrirten Flüssigkeit 83,4 CC (= 50 CC Harn) abgemessen. Diese verbrauchten bis zur beginnenden Reaction 32,8 CC, bis zur Endreaction 35 CC Eisenlösung = 0,350 Grm. Hipps. (= 0,7%).

Aus diesen angestellten Versuchen lassen sich folgende Schlüsse ziehen.

1) Die Barytlösung fällt keine Hippursäure aus dem Harne und macht foglich die quantitative Bestimmung derselben nicht ungenau.
2) Die Gegenwart der Harnsäure schadet nicht, denn sie wird von der Barytlösung ausgefällt. Ebenso wenig kann die Oxalsäure die Richtigkeit der Hippursäurebestimmung beeinträchtigen, denn sie kommt immer nur als oxalsaurer Kalk vor.
3) Der Fehler, der durch das Zufügen überschüssiger Chloreisenlösung, um mit Ferrocyankalium die Endreaction zu bekommen, bedingt wird, beträgt im Mittel 10 — 15 Milligramm Hippursäure (= 1 bis 1½ CC Chloreisenlösung auf 50 CC Harn). Dieser Fehler ist nicht zu vermeiden und ist auch gering, wenn man in Betracht zieht, welche Verdünnung die Chloreisenlösung besitzt (2,0855 Grm. Fe auf 2 Lit. Wasser, während bei der Phosphorsäurebestimmung 15,566 Grm. Fe auf 2000 CC Wasser

kommen) und dass die Lösung wiederum mit 75 CC der Mischung verdünnt wird. Man ersieht hieraus, von welcher Wichtigkeit es ist, sich die *Intensität* der blauen Färbung, welche man als Endpunkt der Reaction bei der Bereitung des Chloreisentitre angenommen hat, zu merken.

4) Aus allen gemachten Versuchen stellt sich heraus, dass der Gehalt des Harnes an Hippursäure bedeutend grösser ist als an Phosphorsäure und nicht, wie Liebig[1]) vermuthete, gleich dem Gehalt an Harnsäure. Überhaupt sind die wenigen, bis jetzt bekannten, Angaben der Hippursäuremenge im gesunden und kranken Menschenharne sehr ungenau und differirend. So fand Bouchardat[2]) im Harne einer Kranken 2,23 Theile Hippursäure auf 1000 Theile Harn (= 0,223%); Max Pettenkofer[3]) berechnete aus den kohlensauren Alkalien, welche ihm der Harn eines 13jährigen, am Veitstanze leidenden Mädchens lieferte, auf 1000Th. Harn 12,886 Theile wasserfreie Hippursäure (= 1,2886%?). Endlich berichtet Millon[4]), dass er aus einem Liter Harn bis 9,10 — 11 Grm (= 0,91 — 1,1%) Hippursäure habe erhalten können; da er aber zu diesem Zwecke den Harn mit $\frac{1}{20}$ Vol. concentr. Salz-

---

1) Liebig: Über die Constitution des Harns der Menschen und fleischfressenden Thiere. Ann. d. Chemie u. Pharm. Bd. L, S. 170. 1844.

2) Bouchardat: Mémoire sur une maladie nouvelle (hippurie?). Compt. rend. des séances de l'Acad. des sciences de Paris, in 4°, 1840, t. II, p. 447. — Annuaire de thérap., in 32°, Paris, 1842, p. 230.

3) Max Pettenkofer: Über das Vorkommen einer grossen Menge Hippursäure im Menschenharne. Ann. d. Chemie u. Pharm. Bd. LII, S. 88, 1844.

4) Millon: Études de Chimie organique in-8°, Lille, 1849, p. 91.

säure vermischte und die nach 24 Stunden ausgeschiedenen Hippursäurekrystalle(?) roth oder braun gefärbt waren, so wird ein guter Theil davon auf Rechnung der Harnsäure gesetzt werden müssen; Hippursäure dagegen ist in freier Salzsäure beträchtlich löslich. Aus allen Hippursäurebestimmungen (29 im Ganzen), die ich bis jetzt im gesunden Menschenharne gemacht habe, fand ich im Mittel 0,308%, Min. 0,21%, Max. 0,57%. Im Harne Kranker kann natürlich dieser Procentgehalt bedeutend steigen, wie es bereits beobachtet worden ist im Fieberharne (Lehmann), bei Chorea (Pettenkofer), bei Diabetes (Lehmann) etc. Dass die Hippursäure sich selbstständig im Organismus, ohne Hilfe der Benzoesäure der Nahrungsmittel, bilden kann, ist schon von Liebig[5]) ausgesprochen worden und mag wohl von diesen Zahlen noch mehr bestätigt werden.

5) Wenn die Phosphorsäure über 0,160% im Harne beträgt, d. h. über 8 CC der Eisenchloridlösung auf 50 CC Harn verbraucht worden sind, so muss man die 60 CC Harn nicht mit 30, sondern mit 40 CC Barytlösung vermischen und von der abfiltrirten Flüssigkeit 83,3 CC abmessen, sonst könnte man leicht genöthigt sein den Versuch wiederholen zu müssen. Ferner ersieht man aus dem Versuche 8. a., dass bei der Posphorsäurebestimmung nach Liebig es unnütz ist, 10 CC der bekannten essigsauren Natronlösung zu 50 CC Harn vorläufig zuzufügen, denn da das hippursaure Natron in

5) Liebig: loc. cit. p. 171.

grösserer Menge im Harne enthalten ist, als das phosphorsaure, so wird die beim Ausfallen des basischen phosphorsauren Eisenoxydes frei werdende Salzsäure die Hippursäure ausscheiden und somit diese die Rolle der Essigsäure übernehmen. Die wenigen vergleichenden Versuche (12), die ich bis jetzt darüber habe anstellen können, bestätigen alle diese Hypothese.

Endlich muss ich zum Schlusse noch bemerken, dass zur Hippursäurebestimmung es absolut nothwendig ist, *frischen*, nicht zersetzten, faulen Harn zu nehmen, denn sonst wird man statt der Hippursäure es mit *Benzoesäure* zu thun haben. Wenn ich daher bis jetzt der Benzoesäure keine Erwähnung gethan habe, so geschah es aus dem Grunde, weil ich nach Liebig[6]) annehme, dass im frischen Harne keine Benzoesäure vorkommen kann. Dieses haben auch zur Genüge die Versuche von Ure[7]), Keller[8]) und Garrod[9]) bewiesen und daher wird dieser Körper wohl nie die Richtigkeit der Hippursäurebestimmung im frischen Harne beeinträchtigen können.

17 März 1859.

---

6) Liebig: loc. cit. p. 169.

7) Ure: De la transformat. de l'acide urique en acide hippurique dans le corps humain sous l'influence de l'acide benzoïque. (Journ. de Pharm. 1841, t. XXVII, p. 617).

8) Woehler u. Keller: Über die im lebenden Organismus vor sich gehende Umwandlung der Benzoesäure in Hippursäure. (Ann. d. Phys. u. Chem. 1842, t. LVI, p. 638.)

9) Garrod: Sur la transformat. de l'acide benzoïque en acide hippurique dans l'organisme animal. (Philos. magaz. 1842.)

(Aus dem Bulletin phys.-mathém. T. XVII N° 38.)

24 Juin / 6 Juillet 1859.

Sur le climat d'Ikogmut, par C. Vesséłofski.

Les récentes expéditions arctiques ont beaucoup enrichi nos connaissances sur la répartition de la chaleur dans les regions polaires du nord-ouest de l'Amérique, et les résultats des observations, fournies par les intrépides marins, ont déjà été mis en oeuvre par M. Dove qui, dans ses «Etudes Climatologiques» [1]), a exposé des considérations aussi nouvelles qu'ingénieuses sur le climat de ces régions. Mais toutes les stations où des observations thermométriques ont été faites dans les possessions russes en Amérique (Cap Barrow, presqu'île de Choris dans la baie de Kotzebue, Port Clarence, Port Providence, Sitkha, Iloulouk) sont des stations maritimes, dans lesquelles la répartition de la chaleur peut être, de plus d'une manière, influencée par la proximité de l'océan. Pour l'intérieur de cette partie du continent,

1) *Klimatologische Beiträge*, Berlin. 1857. 1ter Th. — On y trouve sur l'Amérique du Nord deux mémoires du plus haut intérêt: *Ueber das Klima von Nord-Amerika*, et *Einige Bemerkungen über die Temperatur der Polargegenden.* — Dans le journal: *Zeitschrift f. allg. Erdkunde*, v. Neumann, Neue Folge, V, 484, on a encore une note de M. Dove: *Ueber die Temperatur von Point Barrow.*

qui peut avoir au-delà d'une vingtaine de milles carrés géographiques [2]), nous n'avions qu'un endroit dont les éléments thermiques aient été déterminés au moyen d'observations; c'est Yukon, pour lequel Sir John Richardson a donné, dans son *Arctic Searching Expedition*, les températures moyennes, sans indications cependant du nombre d'années, soumises au calcul.

Aussi il ne m'a pas paru inutile de profiter d'une occasion favorable qui a mis entre mes mains un journal d'observations météorologiques, faites dans un endroit assez éloigné des côtes, savoir à la mission Michel près d'Ikogmut, sur le Kwihpack, sous le 61° 47′ 14″ lat. nord et 161° 13′ 56″ long. ouest de Greenwich (ou 216° 26′ à l'est du 1er méridien). L'observateur est le Père Jacques Netzvétof. Je dois à l'obligeance de la Société Géographique Russe la communication de ce journal; il contient des observations du thermomètre, de la direction du vent et de l'état du ciel, depuis le 13 septembre 1848 jusqu'au 6 juillet 1854 (nouv. style); malheureusement le registre n'est pas complet; il offre dans plus d'un endroit des lacunes de plusieurs mois consécutifs. Assurément s'il s'agissait d'une contrée dont les rapports thermiques fussent déjà bien connus, un pareil registre n'aurait offert rien qui eut valu la peine de le soumettre au calcul. Mais nous n'avons pas encore le droit d'être si difficile quand il est question d'une portion du continent aussi peu connue sous le rapport

2) La superficie des Possessions Russes Américaines est évaluée à 27,247 milles carrés géogr., mais dans ce chiffre sont également comprises les îles Kouriles et Aléoutes. Dieterici, *Mittheilungen des Statistischen Bureau's in Berlin*, VIter Jahrg. 1853. pag. 300.

météorologique que l'est l'extrêmité nord-ouest de l'Amérique du Nord. Avec le temps nous aurons probablement de plus amples matériaux; il y a deux ans j'ai eu l'honneur de proposer à l'Académie des Sciences de munir le directeur de l'observatoire météorologique de Sitkha, de plusieurs thermomètres à mercure et à esprit de vin et de l'engager à tâcher de les placer entre les mains de quelques personnes intelligentes, résidant dans différents endroits des possessions russes américaines et qui se chargeraient de faire des observations thermométriques suivies, destinées à être transmises à l'Académie[3]). Cette proposition a été favorablement accueillie et plusieurs bons thermomètres, sortis des ateliers de M. Krause, ont été remis à M. Kupffer, qui s'est chargé de les transmettre au directeur de l'observatoire de Sitkha avec des instructions nécessaires.

En attendant il ne m'a pas semblé superflu de faire d'après les registres du P. Netzvétof le calcul des éléments numériques, nécessaires pour la connaissance du climat d'Ikogmut. — Quant à la température moyenne, elle a pu être calculée pour 22 mois; j'y ai joint encore trois mois de l'année 1843, que l'on trouve dans l'ouvrage de M. Zagoskine: *Пѣшеходная опись части Русскихъ владѣній въ Америкѣ.* Спб. 1847 — 1848. tom. 2, tableaux météorologiques, pag. 11—13. — Ces calculs, faits d'après le nouveau style, ont donné les valeurs suivantes:

3) Séance du 1 mai 1857; *Bulletin Phys.-Math.* XVI, 141.

Ikogmut, sur le Kwikpack,
Lat. 61° 47′. — Long. 216° 26′.

Températures moyennes — Réaumur.

	8 h. du matin.	Midi.	4 h. de l'après midi.	Minuit.
1843 Septembre (les 18 dern. jours).	5,08	8,07	7,57	2,64
Octobre.....	1,45	3,97	3,56	1,25
Novembre.....	— 5,98	— 4,06	— 4,69	— 6,58

	6 h. du matin.	Midi.	6 h. du soir.
1848 Octobre.....	— 3,93	— 0,92	— 2,16
Novembre.....	— 8,01	— 6,32	— 7,36
Décembre.....	— 13,33	— 11,62	— 13,14
1849 Janvier.....	— 12,02	— 10,72	— 12,46
Février.....	— 14,47	— 11,06	— 13,63
Mars.....	— 16,84	— 11,91	— 14,81
Avril.....	— 6,89	— 1,00	— 3,96
Mai.....	— 3,54	3,03	— 0,41
Juin.....	6,78	11,38	7,73
Juillet	8,01	11,95	8,91
Août (les 12 premiers jours)..	6,31	9,54	7,58
Novembre.....	— 10,00	— 7,79	— 9,67
Décembre.....	— 10,23	— 8,88	— 10,43
1850 Janvier.....	— 14,63	— 13,35	— 14,85
Février.....	— 20,43	— 18,57	— 19,63

	6 h. du mat.	9 h. du mat.	Midi.	3 h. après midi.	7 h. du soir.
1853 Octobre...	— 7,37	— 5,98	— 3,56	— 3,52	— 5,79
Novembre.	—12,53	—11,63	— 9,70	— 9,94	—11,66
Décembre.	—12,30	—12,17	—11,05	—11,27	—11,87
1854 Mars.....	—14,14	—10,28	— 8,09	— 8,04	—11,21
Avril.....	— 5,27	— 1,67	0,73	1,14	— 1,64
Mai.....	0,90	4,57	6,72	6,52	3,80
Juin.....	5,50	9,28	11,03	12,15	8,79

Pour obtenir, à l'aide de ces données, les températures moyennes véritables aussi approximatives que possible, j'ai examiné les moyennes des différentes combinaisons d'heures que nous avons pour Ikogmut, comparativement aux moyennes véritables, obtenues avec. 24 observations journalières équidistantes, à Sitkha et à Toronto. Cet examen a permis de conclure que les combinaisons d'heures que l'on peut le plus avantageusement employer dans notre cas, sont les suivantes: pour 1843 les moyennes de 8 h. du matin, de 4 h. après-midi et de minuit; pour 1848, 1849 et 1850, les moyennes de 6 h. du matin et 6 h. du soir, et pour 1853 et 1854 les moyennes de 6 h. du matin, de midi et de 7 h. du soir. — Les moyennes ainsi obtenues ne s'écartent pas trop des moyennes véritables, comme on voit d'après la valeur des corrections suivantes que l'on peut appliquer à ces moyennes d'après Sitkha et Toronto.

Valeurs des corrections pour les températures calculées d'après les formules:

	$T = \frac{1}{3}(VIII + IV + XII)$			$T = \frac{1}{2}(VI + VI)$			$T = \frac{1}{3}(VI + XII + VII)$		
	à Sitkha.	à Toronto.	moyennes.	à Sitkha.	à Toronto.	moyennes.	à Sitkha.	à Toronto.	moyennes.
Janvier....				0,21	0,37	0,29			
Février....				0,42	0,45	0,43			
Mars.....				0,62	0,42	0,52	— 0,12	— 0,14	— 0,13
Avril.....				0,31	0,07	0,19	— 0,34	— 0,23	— 0,29
Mai.....				0,09	— 0,08	0,00	— 0,53	— 0,32	— 0,43
Juin.....				— 0,07	— 0,06	— 0,07	— 0,73	— 0,39	— 0,56
Juillet....				0,06	0,05	0,06			
Août.....				0,31	0,25	0,28			
Septembre.	— 0,07	+ 0,04	— 0,02						
Octobre...	+ 0,03	+ 0,10	+ 0,06	0,40	0,57	0,49	— 0,14	— 0,14	— 0,14
Novembre.	+ 0,11	± 0,00	+ 0,06	0,22	0,46	0,34	— 0,14	— 0,07	— 0,10
Décembre..				0,09	0,28	0,18	— 0,09	— 0,07	— 0,08

En appliquant ces corrections aux moyennes, calculées d'après les formules indiquées, on obtient pour Ikogmut les températures moyennes approximatives, présentées dans le tableau suivant:

	Janvier.	Février.	Mars.	Avril.	Mai.	Juin.	Juillet.	Août.	Sept.	Octob.	Novemb.	Décemb.
1843									(5,08)	2,15	— 5,69	
1848										—2,55	— 7,34	—13,05
1849	—11,95	—13,62	—15,30	—5,23	—1,97	7,18	8,52	(7,23)			— 9,49	—10,14
1850	—14,45	—19,59										
1853										—5,71	—11,40	—11,82
1854			—11,28	—2,35	3,38	7,88						
Moyennes	—13,20	—16,60	—13,29	—3,79	0,70	7,53	8,52	(7,23)	(5,08)	—2,04	— 8,48	—11,67

D'où l'on déduit pour la température moyenne

de l'hiver	—13,82	de l'automne	— 1,81
du printemps	— 5,46	de l'année	— 3,33
de l'été	7,76		

A cause de la durée trop courte de la période, embrassée par ces observations, on ne peut pas attribuer aux moyennes mensuelles un degré d'approximation suffisant pour représenter assez exactement la courbe thermique de la période annuelle; mais les moyennes des saisons et de l'année peuvent déjà donner une certaine idée de la répartition de la chaleur dans cette partie du continent. La comparaison d'Ikogmut avec les stations voisines n'est pas dénuée d'intérêt:

	Port Clarence, Lat. 60° 45′ Long. 212° 40′ 2 années[4]).	*Port Providence*, Lat. 61° 14′ Long. 212° 40′ 1 année[5]).	*Chorie*, dans la b. de Kotzebue, Lat. 66° 58′ Long. 204° 87′ 1 année[6]).	*Cap Barrow*, Lat. 71° 21′ Long. 221° 23′ 2 années[7]).	*Yukon*, Lat. 66° Long. 230° 40′ [8]).	*Sitkha*, Lat. 57° 3′ Lg. 242° 21′ [9]).
Hiver	—15,72	—8,29	—17,52	—22,30	—24,83	—0,14
Print.	— 6,97	—5,74	— 8,52	—12,90	— 7,90	3,41
Eté	6,11		5,45	1,62	12,31	9,59
Autom.	— 4,74		— 4,65	—11,31	— 6,52	5,25
L'Ann.	— 5,33		— 6,31	—11,05	— 6,73	4,53

Il est curieux de voir avec quelle rapidité la température décroît ici du sud au nord; la moyenne an-

4) Dove, *Klimatolog. Beiträge*, I, 61. Observ. horaires.

5) ibid. I, 44. Observat. horaires.

6) ibid. Observat. horaires.

7) Dove, dans le Journal: *Zeitschrift f. allg. Erdkunde*, v. Neumann, Neue Folge, V, 484. Observ. horaires.

8) L. Blodget, *Climatology of the United States*. Philad. 1857, pag. 54. Les données de M. Blodget sont basées sur celles que Sir John Richardson a consignées dans son *Arctic Searching Expedition*, Lond. 1851, sans indications cependant du nombre d'années d'observations. Les moyennes sont corrigées d'après la marche horaire de la température à Toronto. M. Dove (*Klimatolog. Beiträge*, I, 44) qui évidemment a puisé à la même source, donne pour température moyenne de l'année à Yukon — 7,74; mais il y a là probablement une faute d'impression.

9) V. la note à la fin de cet article.

nuelle à Sitkha est de 4,53, tandis qu'à Ikogmut elle n'est que de — 3,33, ainsi une différence de 7,86 sur les 4° 44′ de différence en latitude. Entre Ikogmut et le cap Barrow il y a une différence de $9^1/_2$ degrés en latitude et une différence de 7,72 R. entre les températures de l'année. Mais c'est surtout en hiver que le décroissement de la température est le plus rapide dans ce sens; ainsi entre Sitkha et Ikogmut il y a une différence de plus de 13°,5 et entre Ikogmut et le cap Barrow 8,5 R. pour les températures moyennes de l'hiver. Pour l'été la différence est de 1,8 R. entre Sitkha et Ikogmut, et de 6,1 R. entre Ikogmut et Barrow. Ce phénomène forme un contraste frappant avec ce que l'on voit sous ces mêmes latitudes sur les côtes occidentales de l'Europa, où l'on a

	Bergen, Lat. 60° 24′ [10]).	*Drontheim*, Lat. 63° 26′ [11]).	*Hammerfest*, Lat. 70° 40′ [12]).
Hiver.....	1,92	—3,60	—3,57
Printemps.	5,52	4,17	0,05
Eté.....	11,82	11,49	8,17
Automne..	7,01	3,74	2,85
L'Année. .	6,57	3,95	1,87

On voit en même temps quelles prodigieuses différences quant à la température offrent les deux grands continents quand on compare entre elles leurs côtes occidentales sous ces latitudes élevées; ainsi entre

10) 6 années. Dove, *Temperaturtafeln*, dans les Mém. de l'Acad. de Berlin pour 1846.

11) 2 années. Dove, ibid.

12) 5 années, 1852—1856, calculées d'après la *Correspond. Météorol.* de Kupffer. Les moyennes de 8 h. du matin et de 8 h. du soir, corrigées d'après les observations horaires de St-Pétersbourg, Novaïa Zemlia et Boothia Felix.

Hammerfest et le cap Barrow, ayant à peu près la même hauteur polaire, il y a presque 13° R. de difference pour la température de l'année et 18,7 R. de différence pour celle de l'hiver. Depuis que l'on observe des thermomètres, jamais la congélation du mercure n'a été vue sur les côtes du Norvège [13]); tandis qu'à Ikogmut, malgré que nos observations embrassent une période très courte, il était déjà arrivé plus d'une fois que les minima de températures étaient descendus au dessous du point de la congélation du mercure. Ainsi nous trouvons dans les registres du P. Netzvétof, au mois de mars 1849, à 6 h. du matin: le 24 — 32,3
le 25 — 35,0
le 26 — 33,0

au mois de février 1850:

	à 6 h. du matin.	à midi.	à 6 h. du soir.
le 6	— 25,5	— 27,0	— 32,5
» 7	— 35,5	— 32,0	— 35,0
» 8	— 35,0	— 32,8	— 35,0
» 9	— 33,5	— 30,0	— 34,3
» 10	— 35,0	— 33,0	— 35,0
» 11	— 37,0	— 34,5	— 29,5

En regard de ce dernier jour se trouve dans le registre du P. Netzvétof la note: «que les chiens du pays, bien aguerris et habitués aux grands froids qui sont ici ordinaires, ne pouvaient supporter cet abaissement de température et en crevaient.» — Pendant ces six jours le vent était N ou NE. Il est curieux

13) Quoique l'on ait vu, bien rarement cependant, geler le mercure à Torneo, et en Suède: à Jemteland, Umeo et Röhraas. Dove, *Repertor. d. Phys.* IV, 172.

de voir que pendant ces mêmes six jours, à moins de 5° au sud, à Sitkha, les minima de température étaient comme suit:

le 7 février	— 2,8	Le vent S. et SE. Pendant les 5 jours, du 8 au 12 février, — pluies continuelles, qui ont donné 2,53 pouces d'eau.
» 8 »	+ 1,9	
» 9 »	+ 2,4	
»10 »	+ 1,4	
»11 »	+ 1,5	
»12 »	— 1,1	

En 1854, le 31 janvier au soir le thermomètre marquait à Ikogmut — 30, et le 12 février il indiquait déjà — 33,5. Ces abaissements extrêmes de températures ne paraissent pas extraordinaires ici. M. Zagoskine qui a passé trois ans dans ce pays, a vu aussi le mercure se congeler, en 1843, le 19, le 20, le 21 et le 22 janvier, sur le trajet entre la redoute Michel et le Kwihpack [14]). Dans les registres météorologiques, annexés à son ouvrage, on trouve les minima suivants: près du fleuve Nulato (sous le 64°42′ lat. et 157°58′ long. ouest de Greenwich) en 1843, le 29 janvier — 32,5, le 5 février — 32,0; dans la redoute Kolmakovo (61°34′ lat., 158°37′ long. ouest de Greenwich), au mois de décembre 1843 depuis le 20 jusqu'au 25 le thermomètre à 8 h. du matin ne marquait jamais moins de — 31,5 et le 24 il est descendu même jusqu'à — 34°; le 21 janvier 1844 à 8 h. du matin — 34,0. — De pareils abaissements de températures, qui ne sont pas ici un phénomène très

14) *Пѣшеходная опись части Русскихъ владѣній въ Америкѣ, произведенная въ 1842, 1843 и 1844 годахъ.* Спб. 1847—48. I, 93—95.

rare, constituent un cas unique sur les côtes occidentales des continents.

Je passe aux observations sur la direction du vent à Ikogmut. Dans les registres du P. Netzvétof la direction du vent est donnée, à la manière des marins, en 16 dénominations diverses des vents: N, NNE, NE, ENE, E, ESE, etc. Après avoir fait des supputations du nombre de fois que chaque vent a été noté dans ses registres, pour les mois auxquels on a observé et qui sont les mêmes que pour la température (voir plus haut), j'ai réduit, pour plus de simplicité, ces 16 rumbs aux 8 directions principales: N, NE, E, SE, etc., en me servant ici du procédé généralement suivi, savoir en attribuant une moitié des vents NNE à ceux du N, et l'autre moitié à ceux du NE, et ainsi de suite. Le nombre absolu des observations se repartit ainsi qu'il suit:

N	113,0
NE	256,0
E	183,5
SE	94,5
S	28,5
SO	123,5
O	89,0
NO	149,0
Calme	690,0
Total	1727.

En supposant le nombre des observations faites pendant un mois, pendant une saison, ou pendant toute l'année, égal à 100, on a les nombres suivants représentant la fréquence relative des différents vents

	N	NE	E	SE	S	SO	O	NO	Calme.
Janv.	2,03	11,79	5,28	4,88	2,84	3,25	5,69	9,75	54,47
Févr.	12,41	29,43	10,28	3,55	2,12	9,93	4,96	10,99	16,31
Mars	11,17	12,77	8,51	8,24	0,53	8,24	10,37	10,90	29,25
Avril	6,63	20,44	14,36	2,76	0,00	3,31	1,66	11,60	39,23
Mai	2,15	16,13	17,20	3,76	2,42	9,95	3,23	2,15	43,01
Juin	5,80	5,25	3,04	8,29	2,21	12,98	9,67	9,67	43,09
Juillet	12,90	24,20	8,07	0,00	0,00	11,29	17,74	12,90	12,90
Août	4,17	8,33	8,33	0,00	29,16	20,82	0,00	12,50	16,67
Sept.	4,54	21,82	20,00	8,18	2,73	0,91	1,82	5,45	34,55
Octob.	4,50	9,75	18,50	4,25	1,00	4,00	1,25	10,75	46,00
Nov.	7,14	15,24	3,57	5,71	0,24	4,29	4,53	6,43	52,86
Déc.	6,62	12,56	10,96	7,31	2,28	8,45	4,79	6,85	40,18
L'Ann.	6,67	15,64	10,68	4,74	3,79	8,12	5,48	9,16	35,71
Hiver	7,02	17,93	8,84	5,25	2,41	7,21	5,15	9,20	36,99
Print.	6,65	16,45	13,38	4,92	0,98	7,17	5,09	8,22	37,16
Eté	7,62	12,59	6,48	2,76	10,46	15,03	9,14	11,69	24,22
Autom.	5,39	15,60	14,02	6,05	1,32	3,07	2,53	7,54	44,47

Ainsi le mouvement général de l'atmosphère au dessus d'Ikogmut est du NE; la direction moyenne du vent, calculée d'après la formule de Lambert, est de N 41° E pour l'année entière. Le vent dominant pendant les trois quarts de l'année (hiver, printemps et automne) est celui du NE; il n'y a qu'en été que le maximum de fréquence tombe sur le SO, mais ce maximum est suivi de près par le nombre des vents du NE. — Le minimum de fréquence tombe sur les vents du S, du SE et de l'O.

M. Blodget, qui dans son grand ouvrage sur le climat des Etats Unis de l'Amérique s'attache particulièrement à rechercher des analogies, au point de vue climatologique, entre l'Ancien et le Nouveau Monde, se montre disposé à adopter que le phéno-

mène qui se présente en Sibérie quant à la répartition de la pluie et de la neige, se reproduit également sur le continent Américain et indique le plateau désert entre le Yukon et les limites occidentales de l'Amérique Britannique comme étant un pays où le manque d'eau est le résultat de la trop petite quantité des précipitations atmosphériques [15]). Sans entrer dans l'examen de ce fait, à l'appui duquel il est permis du reste de désirer de plus amples observations, je me contenterai de dire que quant à Ikogmut, la répartition de la pluie y présente assez d'analogie avec les côtes occidentales de l'Europe en ce sens que c'est en hiver et en automne — c. à d. dans la partie froide de l'année, qu'il y tombe le plus de pluie (ou de neige), comme on peut le voir d'après les chiffres suivants, calculés d'après le registre du P. Netzvétof:

Ikogmut.

Nombre moyen de jours de pluie ou de neige.

	Janv.	Févr.	Mars	Avril	Mai	Juin	Juillet	Août	Sept.	Oct.	Nov.	Déc.
Moyennes..	6,2	9,3	10,2	4,5	12,5	9,5	1,0	2,5	13,0	10,3	6,3	10,0

Hiver 25,5; Printemps 27,2; Eté 13,0; Automne 29,6; L'Année 95,3.

Je terminerai cette notice par quelques extraits de notes qui se trouvent dans les registres du P. Netzvétof, et qui peuvent offrir de l'intérêt pour l'appréciation du climat de ces contrées. Ici, comme dans toute cette notice, je m'en tiens au nouveau style.

15) *Climatology of the United States*, p. 341.

En 1848 la première neige est venue couvrir la terre le 28 septembre; le 20 octobre les premiers glaçons se sont montrés sur le Kwihpack, et le 25 les glaces flottaient déjà en masses compactes; le 10 novembre le fleuve était définitivement gelé. Des froids intenses et des dégels se succèdent alternativement pendant tout l'hiver.

En 1849 les glaces étaient rompues sur le Kwihpack le 4 juin; le jour suivant elles se sont mises en mouvement et jusqu'au 12 de ce mois le fleuve était encore couvert de masses flottantes de glaces. — Le 20 octobre les premiers glaçons apparaissent déjà sur le fleuve.

En 1853 la première neige est tombée le 4 et le 5 octobre; les premiers glaçons se montrent sur le Kwihpack vis-à-vis Nulato le 1 octobre, et vis-à-vis Ikogmut le 6 octobre, et le 30 de ce mois le fleuve est entièrement gelé. Le Kouskokwim s'est couvert de glaces le 26 octobre; il est remarquable, que ce dernier fleuve, quoique plus au sud que le Kwihpack et ayant un cours plus rapide, se couvre de glaces avant celui-ci, mais aussi il se dégage de glaces avant lui au printemps. Au mois de novembre de cette année on a ressenti dans le village Païmut (100 verstes à l'est d'Ikogmut) une secousse de tremblement de terre, qui s'étendait du S au N. Les tremblements de terre sont fort rares ici, et le dernier phénomène de ce genre avant cela est arrivé il y a plus de 60 ans.

L'hiver de 1853 — 1854 n'était pas, d'après la remarque du P. Netzvétof, du nombre des hivers rigoureux à Ikogmut, à la redoute Michel (de 600

à 700 verstes au ONO d'Ikogmut), à Nulato (à 600 verstes au NNO d'Ikogmut si l'on suit le cours du Kwihpack, mais il y a moins en ligne droite) et sur tout le littoral de la mer de Bering; et cependant le thermomètre marquait le 31 janvier — 30; le 12 février — 33,5; le 13 février — 28,5; le 20 mars — 31.

En 1854, le 20 mai la mer dans la baie de Norton est encore couverte de glaces et de neige, et les indigènes la parcourent en traineaux attelés de chiens; mais des hauteurs du cap Stephens on apperçoit à l'aide d'une lunette des espaces libres de glaces. — Le 23 mai la glace s'est fendue sur le Kwihpack, mais ne s'est mise en mouvement que le 26 mai; pendant 10 jours le fleuve reste couvert de glaçons flottants et ne s'en dégage complètement que le 5 juin. Un vent de OSO a dispersé le 11 juin les glaces qui bordaient les côtes de la baie de Norton près de la redoute Michel. Dans les années précédentes la mer près de cette redoute s'est découverte de glaces: en 1845 le 5 juin, en 1849 le 26 juin, et en 1853 le 12 juin.

En 1854 le Kwihpack s'est couvert de glaces vis-à-vis Nulato le 31 octobre, et vis-à-vis Ikogmut le 5 novembre; le 6 novembre il y a déjà beaucoup de glaces le long des côtes de la baie de Norton, et le 13 novembre la mer est déjà gelée au point que les indigènes la parcourent en traineaux.

En 1855 le Kwihpack a rompu sa glace le 27 mai et s'en est dégagé complètement le 6 juin. Près de la redoute Michel la mer n'a été libre de glaces qu'à partir du 22 juin.

Enfin en résumant dans un tableau les observations du P. Netzvétof sur les époques où les glaces se sont mises en mouvement sur le Kwihpack, et où le fleuve était définitivement gelé en automne, on a:

	Débacle.	Congélation.
1845	—	9 novembre,
1846	18 mai	30 octobre,
1847	25 mai	—
1848	17 mai	10 novembre,
1849	5 juin	—
1850	17 mai	—
1852	30 mai	—
1853	15 mai	30 octobre,
1854	26 mai	5 novembre,
1855	27 mai	—
Moyennes	23 mai	4 novembre.

Ainsi le Kwihpack rompt sa glace 32 jours plus tard que la Néva à S^t-Pétersbourg, et se couvre de glaces 21 jours plutôt; de sorte que tandis que la Néva reste gelée en moyenne pendant 147 jours, le Kwihpack est gelé pendant 200 jours.

La température trop basse de l'été explique parfaitement l'impossibilité de la culture des céréales dans ce pays. D'après la remarque du P. Netzvétof, depuis Ikogmut au nord et à l'ouest jusqu'à la mer de Bering le sol ne dégèle en été qu'à la profondeur d'un quart d'archine (moins de 7 pouces). Avec le peu d'intensité qu'a la chaleur de l'été, les abaissements de températures au-dessous de zéro pendant les nuits ne sont pas rares dans cette saison. En 1853 il y a eu à Ikogmut — 0,75 R. dans la nuit du 3 juillet, et en

1846 dans la nuit du 17 au 18 août il y a eu une telle gelée que les marées et les mares d'eau se sont couvertes d'une couche épaisse de glace.

Sous l'influence de telles conditions du climat, les limites polaires de la culture passent plus au sud d'Ikogmut; nommément, on récolte de faibles quantités de pommes de terre dans la redoute Alexandrofsk, sur le Nouchagak, qui se jette dans le golfe de Bristol(59° lat.), et dans la redoute et les villages Kénaï, sur la rivière Naknou, qui débouche dans le golfe de Kénaï(60°½ lat.). Il est à remarquer que sur les côtes orientales de l'Amérique la pomme de terre n'atteint pas même cette latitude; car Hébron (58° 15′ lat.), dans le Labrador, est le point extrême de la culture de cette plante, qui ne parvient plus à la maturité au Groenland. Mais le long du fleuve Mackenzie la pomme de terre remonte jusqu'au 65° de latitude [16]), et en Europe jusqu'au 70° lat.

—

Note sur la température moyenne de Sitkha.

Nous avons, pour Sitkha, une série d'observations thermométriques déjà assez longue pour que les températures moyennes pussent en être déduites avec une exactitude suffisante, d'autant plus que dans cette série il y a plus de cinq ans, pendant lesquels on y a fait des observations horaires. Il m'a donc paru utile de résumer, quant à la température moyenne, les résultats des diverses observations, faites à Sitkha.

Les premières observations du thermomètre ont

16) Petermann's *Geographische Mittheilungen*, 1856, p. 421 et 1859, III, pag. 125.

été faites à Novo-Arkhanguelsk en 1828 et 1829, et les resumés en ont été donnés pour la première de ces années par M. Kupffer (Poggendorf's *Annalen*, XXIII, 119) et pour les deux années par M. Lütke (*Voyage autour du monde*, I, 222). Mais l'un et l'autre ont suivi dans le calcul des moyennes le calendrier Julien, et c'est ce qui empêche de comparer leurs données avec les moyennes des observations postérieures, calculées toutes d'après le nouveau style.

M. Wrangell, pendant son séjour à Novo-Arkhanguelsk en qualité de gouverneur des colonies russes de l'Amérique, fit à l'aide d'instruments météorologiques, mis à sa disposition par l'Académie Impériale des Sciences, des observations suivies et régulières depuis le 7 décembre (25 novembre) 1831 jusqu'au mois de février 1835. M. Baer en a profité pour le calcul des moyennes, qu'il a données en 1839 dans son intéressant mémoire: *Sur le climat de Sitkha et des possessions russes de la côte nord-ouest de l'Amérique* (*Bulletin Scientif. de l'Acad.*, V, 129—153 et *Beiträge zur Kenntniss des Russischen Reiches*, I, 290—320.) Après le départ de M. Wrangell, les observations ont été continuées par MM. Véniaminof et Cygnaeus jusqu'au 11 décembre 1842. Le journal complet de toutes ces observations, depuis janvier 1833 jusqu'au novembre 1842, ainsi que des résumés, ont été publiés par M. Kupffer dans les *Mémoires de l'Académie*, VI^e^ Sér. Sc. math. et phys. Tom. IV (Appendice météorologique).

Enfin depuis le mois de mars 1842 commencèrent les observations horaires à l'observatoire magnétique et météorologique, fondé à Novo-Arkhanguelsk par

la Compagnie russe américaine et placé sous la direction de l'Académie. Depuis cette année les registres météorologiques ont été annuellement publiés d'abord dans l'*Annuaire Magnétique et Météorologique*, et ensuite dans les *Annales de l'Observatoire Physique Central*. Les observations horaires ont été faites depuis le mois de mars 1842 jusqu'à la fin de 1845, ensuite depuis mai 1847 jusqu'au mois de mars 1849, ce qui fait en tout presque six années complètes. A partir de juin 1849 on y observe d'heure en heure seulement pendant le jour, depuis 6 h. 19′ du matin jusqu'à 10 h. 19′ du soir — temps moyen du lieu (ou depuis 4 h. jusqu'à 20 h. temps moyen de Göttingue; Sitkha est de 14 h. 19′ à l'est de Göttingue).

Telles sont les sources dans lesquelles on trouve les éléments pour le calcul des températures moyennes. Afin de faire, pour les années antérieures à la fondation de l'observatoire magnétique et météorologique de Sitkha, le choix des heures qui donnent le mieux les températures moyennes, j'ai d'abord examiné la marche horaire du thermomètre à Sitkha d'après le résumé, donné par M. Kupffer dans les *Annales de l'Observatoire Physique Central* pour l'année 1846, pag. 658; ce résumé offre les moyennes de 3 ans et 10 mois, depuis le mois de mars 1842 jusqu'à la fin de 1845 [17]). Admettant en principe qu'il est toujours plus sûr de ne prendre que les heures qui s'écartent le moins des moyennes véritables, et d'appliquer par

17) Dans le tableau qui se trouve à la page indiquée des *Annales*, il y a une faute d'impression essentielle à corriger; la moyenne du mois de novembre pour les trois années et 10 mois est de 2,47, au lieu de 2,92.

conséquent les plus petites corrections possibles, j'ai établi le calcul de la manière suivante:

J'ai calculé les moyennes de 8 h. du matin et de 8 h. du soir pour l'année 1832, et les moyennes de 9 h. du matin et 9 h. du soir pour les années 1833 — juin 1835. Les moyennes de ces heures présentent avec les moyennes des 24 heures, d'après le tableau horaire dont j'ai parlé, les différences suivantes [18]):

	$T = \frac{1}{2}(VIII + VIII)$	$T = \frac{1}{2}(IX + IX)$
Janvier	0,21	0,14
Février	0,41	0,20
Mars	0,29	0,04
Avril	0,08	— 0,02
Mai	— 0,06	— 0,06
Juin	— 0,11	— 0,10
Juillet	0,04	— 0,04
Août	0,22	0,05
Septembre	0,24	0,05
Octobre	0,27	0,07
Novembre	0,25	0,12
Décembre	0,10	0,01

En appliquant ces valeurs en guise de corrections, on obtient les températures moyennes suivantes:

---

18) Les moyennes des heures homonymes 8 et 9 ont été déterminées d'après ce tableau par une simple interpolation, en supposant la variation de température entre les heures, auxquelles on a observé, proportionnelle au temps.

	Janvier	Février	Mars	Avril	Mai	Juin	Juillet	Août	Sept.	Octobre	Nov.	Déc.
1832	0,92	—1,05	1,38	2,46	7,16					4,88	4,51	2,01
1833	2,09	0,30	3,34	4,28	6,49	9,80	11,11	12,15	10,05	7,02	5,52	0,56
1834	—1,56	0,35	1,89	3,08	5,79	9,10	9,66	9,45	8,50	6,47	4,97	2,16
1835	1,74	1,05	2,34	3,88	5,94	8,50						

Pendant les années sept. 1835 — novem. 1842, on a observé à 8 h. du matin, à midi, à 3 h. et à 9 h. de l'après midi; restait à savoir par quelle combinaison de ces heures on pouvait arriver à la détermination des moyennes avec le plus d'approximation. Les moyennes de 8 h. du matin et de 9 h. du soir d'un côté, et les moyennes de 8 h. du matin, de 3 h. de l'après midi et de 9 h. du soir de l'autre, présentent avec les températures véritables les différences suivantes:

	$T=\frac{1}{2}(VIII+IX)$	$T=\frac{1}{3}(VIII+III+IX)$
Janvier	0,30	— 0,03
Février	0,49	— 0,10
Mars	0,51	— 0,40
Avril	0,38	— 0,49
Mai	0,41	— 0,50
Juin	0,59	— 0,35
Juillet	0,51	— 0,48
Août	0,52	— 0,40
Septembre	0,45	— 0,34
Octobre	0,40	— 0,21
Novembre	0,27	— 0,07
Décembre	0,15	0,02
Moyennes	0,415	— 0,28

Comme on y voit, pour la plupart des mois, la valeur des corrections est presque la même, mais avec des signes contraires, de sorte que, en se servant de l'une ou de l'autre de ces formules on a la probabilité d'obtenir des moyennes qui dans l'un des cas sont audessus et dans l'autre audessous de la moyenne exacte à peu près pour la même quantité. On ne peut donc pas dire qu'il y ait un motif de donner la préférence à l'une ou à l'autre de ces formules.

Les moyennes calculées d'après la formule $T=\frac{1}{2}(VIII+IX)$, et corrigées d'après les observations horaires, donnent les valeurs suivantes:

	Janvier	Février	Mars	Avril	Mai	Juin	Juillet	Août	Sept.	Octobre	Nov.	Déc.
1835									9.20	4,25	3,27	—1,10
1836	—1,50	1,59	3,06	3,78	7,61	9,64	10,01	10,92	8,75	6,60	3,57	— 00
1837	3,00	3,09	3,11	4,53	7,66	8,84	9,81	10,87	8,05	4,85	1,87	0,95
1838	0,10	0,89	0,86	2,83	6,96	9,34	10,66	10,82	8,15	6,05	3,67	3,10
1839	—1,45	3,99	1,51	4,58	6,86	9,79	12,21	12,52	10,25	5.25	4,87	2,90
1840	4,50	—1,66	4,61	2,88	6,31	8,54	10,41	11,57	8,95	5,45	0,82	—1,20
1841	0,80	1,69	3,21	3,33	5,61	10,04	11,56	10,97	7,80	5,80	3,87	0,50
1842	1,25	0,99	—1,44	2,63	4,31	8,74	13,06	10,47	7,85	5,25	3,37	

Le tableau suivant contient les moyennes, calculées d'après la formule

$$T = {}^1/_3(VIII + III + IX)$$ et corrigées d'après les observations horaires:

	Janvier	Février	Mars	Avril	Mai	Juin	Juillet	Août	Sept.	Octobre	Nov.	Déc.
1835									8,93	4,22	3,20	—0,95
1836	—1,46	1,53	2,83	4,18	7,83	9,95	9,79	10.83	8,73	6,69	3,50	—0,91
1837	2,94	2,83	3,20	4,41	7,87	8,85	9,72	10,87	8,23	5,12	1,96	1,09
1838	0,10	0,97	0,67	3,21	6,87	9,12	10,65	10,63	8,23	6.09	3,76	3,29
1839	—0,90	4,23	2,73	4,74	7,40	9,75	11,92	12,67	10,73	6,09	4,86	3,15
1840	5,10	—1,13	4,93	3,64	6,57	8,48	10,45	11,87	9,23	5,26	0,93	—1,15
1841	0,70	1,70	2,90	3,54	5,60	10,12	11,45	10,90	8,06	5,72	3,86	0,72
1842	1,10	0,70	—1,53	2,34	4,07	8,68	12,22	10,17	7,79	5,09	3,33	

En comparant entre eux ces deux tableaux on voit que dans la plupart des cas la concordance entre les moyennes obtenues de deux manières différentes est tout à fait satisfaisante; et il n'y a qu'un petit nombre de cas où les valeurs offrent des différences sensibles, provenant de ce que dans certains mois de l'une ou de l'autre année les variations horaires de la température étant influencées par des causes accidentelles, s'écartent d'une manière assez considérable de la marche regulière ou normale. Il me semble que pour éliminer en partie l'effet de ces causes et dans l'indécision sur la préférence à donner aux résultats, fournis par les deux formules, nous pouvons les fondre dans des moyennes générales, en prenant les moyennes entre les valeurs contenues dans les deux tableaux précédents; on a alors:

Moyennes des moyennes calculées d'après la formule $T = \frac{1}{2}(VIII + IX)$ et celle de $T = \frac{1}{3}(VIII + III + IX)$.

	Janvier	Février	Mars	Avril	Mai	Juin	Juillet	Août	Sept.	Octobre	Nov.	Déc.
1835									9,06	4,23	3,23	—1,02
1836	—1,48	1,56	2,94	3,98	7,72	9,80	9,90	10,88	8,74	6,64	3,53	—0,96
1837	2,97	2,96	3,16	4,47	7,77	8,85	9,77	10,87	8,14	4,99	1,92	1,02
1838	0,10	0,93	0,77	3,02	6,92	9,23	10,65	10,73	8,19	6,07	3,72	3,20
1839	—1,17	4,11	2,12	4,66	7,13	9,77	12,06	12,60	10,49	5,67	4,86	3,02
1840	4,80	—1,40	4,77	3,26	6,44	8,51	10,43	11,72	9,09	5,36	0,88	—1,18
1841	0,75	1,70	3,06	3,44	5,60	10,08	11,50	10,93	7,93	5,76	3,86	0,61
1842	1,18	0,85	—1,48	2,48	4,19	8,71	12,64	10,32	7,82	5,17	3,35	

Pour les années, pendant lesquelles les observations ont été faites à chacune des 24 heures de la journée, les températures moyennes sont les suivantes:

	Janvier	Février	Mars	Avril	Mai	Juin	Juillet	Août	Sept.	Octobre	Nov.	Déc.
1842			—0,27	3,18	5,07	9,22	9,93	9,56	8,16	5,08	3,37	3,09
1843	—0,91	—2,37	1,41	3,53	6,10	8,96	9,64	9,92	7,83	6,15	2,58	1,95
1844	—1,59	2,59	0,93	4,06	6,12	10,51	10,63	10,38	8,10	4,79	1,66	1,23
1845	0,59	—1,26	2,02	4,12	6,93	8,48	10,41	11,38	7,76	5,82	2,26	3,94
1847					6,73	8,49	9,71	10,65	7,82	5,06	1,70	0,90
1848	—2,41	—1,30	0,41	2,65	6,34	8,93	11,24	9,74	8,44	5,18	3,59	—0,69
1849	—2,63	—2,98	—1,11									

Enfin, les températures moyennes à partir du mois de juin 1849, quand les observations horaires n'ont été faites que pendant le jour, s'obtiennent avec une approximation très suffisante si l'on prend les moyennes de 4 h., de 12 h. et de 20 h. temps de Göttingue, ce qui correspond à 6 h. 19′ du matin, 2 h. 19′ de l'après-midi et 10 h. 19′ du soir, temps du lieu, comme on peut en juger par la valeur très insignifiante des corrections qu'il y aurait à appliquer dans ce cas. On a en effet, d'après le tableau de la marche horaire de la température à Sitkha, dont nous avons parlé, les valeurs suivantes:

	Moyennes de 24 heures.	Moyennes de 6 h. 19′, 2 h. 19′ et 10 h. 19′.	Différence.
Janvier	— 0,64	— 0,62	— 0,02
Février	— 0,36	— 0,30	— 0,06
Mars	1,02	0,91	0,11
Avril	3,72	3,65	0,07
Mai	6,06	5,99	0,07
Juin	9,29	9,24	0,05
Juillet	10,15	10,10	0,05
Août	10,30	10,25	0,05
Septembre	7,96	7,86	0,10
Octobre	5,46	5,44	0,02
Novembre	2,47	2,52	— 0,05
Décembre	2,55	2,55	0,00

En appliquant les valeurs contenues dans la dernière colonne verticale de ce tableau, comme corrections des moyennes calculées à l'aide des trois heures indiquées, on a les températures moyennes suivantes:

	Janvier	Février	Mars	Avril	Mai	Juin	Juillet	Août	Sept.	Octobre	Nov.	Déc.
1849						7,55	9,13	9,28	7,84	5,38	3,00	—0,12
1850	—4,53	1,24	—1,79	2,80	6,03	7,55	10,08	10,59	8,08	5,43	3,09	1,79
1851	—1,09	0,90	1,89	4,27	7,09	8,80	10,29	11,25	8,45	7,29	4,26	—1,39
1852	3,38	0,47	—0,46	3,64	6,40	8,45	10,62	10,32	8,53	6,02	1,35	—3,40
1853	0,57	1,63	1,43	3,45	6,81	7,35	9,00	9,36	7,87	4,87	—5,68	1,20
1854	—1,98	0,00	0,34	4,01	4,88	7,87	9,64	10,16	8,39	4,49	4,87	0,66

Il est intéressant de comparer maintenant d'après ces données, les résultats de la première série d'observations (faites par MM. Wrangell, Véniaminof et Cygnaeus), et ceux de la seconde (de l'observatoire magnétique et météorologique). Ces deux séries embrassent chacune presque le même nombre d'années et sont faites avec des instruments soigneusement vérifiés. En prenant les moyennes de chacune de ces séries, on a:

Sitkha.

	11 ans (1832—1842) (Wrangell, Véniaminof, Cygnaeus.)	12 ans 1842—1854) (observatoire magnétique et météorol.)	Différence.
Janvier	0,94	— 1,06	— 2,00
Février	1,03	— 0,11	— 1,14
Mars	2,21	0,44	— 1,77
Avril	3,55	3,57	+ 0,02
Mai	6,47	6,23	— 0,24
Juin	9,24	8,51	— 0,73
Juillet	10,86	10,03	— 0,83
Août	11,07	10,22	— 0,85
Septembre	8,80	8,11	— 0,69
Octobre	5,66	5,46	— 0,20
Novembre	3,67	2,17	— 1,50
Décembre	0,94	0,76	— 0,18
Année	5,37	4,53	— 0,84
Hiver	0,97	— 0,14	— 1,11
Printemps	4,08	3,41	— 0,67
Eté	10,39	9,59	— 0,80
Automne	6,04	5,25	— 0,79

On ne manquera pas de remarquer que les différences, assez considérables, indiquées dans la dernière colonne verticale, sont toutes, à l'exception du seul

mois d'avril, tournées dans un sens; cette circonstance suffirait déjà à elle seule pour autoriser la conclusion que ce n'est pas aux variations non périodiques de températures (pour me servir de ce terme dans l'acception que lui donne M. Dove) qu'il faut attribuer ces différences; cette conclusion est du reste encore confirmée par la valeur même de ces différences, évidemment trop fortes pour des moyennes de séries aussi considérables d'années dans un climat aussi uniforme que l'est celui de Sitkha. Il faut donc supposer que ces différences sont en grande partie produites par l'effet différent des conditions extérieures, qui ont influencé les deux séries d'observations — telles que changement de l'endroit, où l'on a fait les observations, mode différent de l'exposition du thermomètre etc. Il est à remarquer encore que dans le journal publié des observations de MM. Wrangell, Véniaminof et Cygnaeus on voit très souvent pour certaines heures les indications du thermomètre mises par parenthèses: ce sont peut-être des valeurs interpolées ou bien des observations faites à des heures autres que celles qui sont indiquées en tête des colonnes; enfin il y a par ci par là des lacunes d'un ou de plusieurs jours de suite, pendant lesquels il n'y a pas eu d'observations. Toutes ces circonstances peuvent aussi avoir eu leur part d'influence. Quant aux thermomètres, j'ai déjà dit que pour les deux séries ont s'est servi d'instruments soigneusement vérifiées.

Ce qui achève de faire voir que les résultats des deux séries d'observations ne sont pas rigoureusement comparables entre elles, c'est la comparaison des mois

de l'année 1842, qui se trouvent également dans l'une et l'autre série; savoir:

1842.

	MM. Véniaminof et Cygnaeus.	Observations horaires.	Différences.
Mars	— 1,48	— 0,27	+ 1,21
Avril	2,48	3,18	+ 0,70
Mai	4,19	5,07	+ 0,88
Juin	8,71	9,22	+ 0,51
Juillet	12,64	9,93	— 2,71
Août	10,32	9,56	— 0,76
Septembre	7,82	8,16	+ 0,34
Octobre	5,17	5,08	— 0,09
Novembre	3,35	3,37	+ 0,02

Quelques unes de ces différences, et surtout pour les mois de mars et de juillet sont assez considérables. Il est désirable qu'elles soient expliquées par des personnes connaissant les circonstances locales, sous l'influence desquelles les deux séries d'observations ont été faites.

Pour terminer je donnerai enfin un tableau récapitulatif des températures moyennes de Sitkha d'après les déductions qu'on vient de lire, pour toutes les années et les moyennes générales de toute la période de 22 ans.

Températures moyennes de Novo-Arkhangelsk.

	Janvier	Février	Mars	Avril	Mai	Juin	Juillet	Août	Sept.	Octobre	Nov.	Déc.
1832	0,92	—1,05	1,38	2,46	7,16					4,88	4,51	2,01
1833	2,09	0,30	3,34	4,28	6,49	9,80	11,11	12,15	10,05	7,02	5,52	0,56
1834	—1,56	0,35	1,89	3,08	5,79	9,10	9,66	9,45	8,50	6,47	4,97	2,16
1835	1,74	1,05	2,34	3,88	5,94	8,50			9,06	4,23	3,23	—1,02
1836	—1,48	1,56	2,94	3,98	7,72	9,80	9,90	10,88	8,74	6,64	3,53	—0,96
1837	2,97	2,96	3,16	4,47	7,77	8,85	9,77	10,87	8,14	4,99	1,92	1,02
1838	0,10	0,93	0,77	3,02	6,92	9,23	10,65	10,73	8,19	6,07	3,72	3,20
1839	—1,17	4,11	2,12	4,66	7,13	9,77	12,06	12,60	10,49	5,67	4,86	3,92
1840	4,80	—1,40	4,77	3,26	6,44	8,51	10,43	11,72	9,09	5,36	0,88	—1,18
1841	0,75	1,70	3,06	3,44	5,60	10,08	11,50	10,93	7,93	5,76	3,86	0,61
1842	1,18	0,85	—0,27	3,18	5,07	9,22	9 93	9.56	8,16	5,08	3,37	3,09
1843	—0,91	—2,37	1,41	3,53	6,10	8,96	9,64	9,92	7,83	6,15	2,58	1,95
1844	—1,59	2,59	0,93	4,06	6,12	10,51	10,63	10,38	8,10	4,79	1,66	1,23
1845	0,59	—1,26	2,02	4,12	6,93	8,48	10,41	11,38	7,76	5,82	2,26	3,94
1847					6,73	8,49	9,71	10,65	7,82	5,06	1,70	0,90
1848	—2,41	—1,30	0,41	2,65	6,34	8,93	11,24	9,74	8,44	5,18	3,59	—0,69
1849	—2,63	—2,98	—1,11			7,55	9,13	9,28	7,84	5,38	3,00	—0,12
1850	—4,53	1,24	—1,79	2,80	6,03	7,55	10,08	10,59	8,08	5,43	3,09	1,79
1851	—1,09	0,90	1,89	4,27	7,09	8,80	10,29	11,25	8,45	7,29	4,26	—1,39
1852	3,38	0,47	—0,46	3,64	6,40	8,45	10,62	10,32	8,53	6,02	1,35	—3,40
1853	0,57	1,(							7,87	4,87	—5,68	1,20
1854	—1,98	0,(								4,49	4.87	0,66
Moy.	—0,01	0,4								5,58	2,86	0,84

(Tiré du Bulletin T. I. pag. 63 — 86.)

$\frac{24 \text{ Juni}}{6 \text{ Juli}}$ 1859.

Beschreibung eines neuen Apparates, «Separator» genannt, von M. H. Jacobi. (Lu le 24 juin 1859.)

(Hierzu eine Tafel.)

Der in Rede stehende Apparat, der auf der beifolgenden Tafel, Fig. 1, im Durchschnitt abgebildet ist, ist dazu bestimmt, Flüssigkeiten von verschiedenem specifischen Gewicht bei ihrem Ausflusse aus irgend einem Gefässe, z. B. aus dem Refrigerator eines Destillirapparates, von einander zu trennen. Die Aufgabe desselben ist zunächst, diese Flüssigkeiten, je nachdem ihr specifisches Gewicht nach einer oder der andern Seite von einem gegebenen specifischen Gewichte abweicht, in eins oder das andere der dazu bestimmten Sammelgefässe aufzufangen. Durch den Separator wird, namentlich bei Brandtweinbrennereien, die fortwährende Anwesenheit und Aufmerksamkeit eines Menschen entbehrlich gemacht, welcher dazu bestimmt ist, nach den Angaben eines Araeometers oder nach sonstigen Proben, den aus dem Kühler oder Schlangenrohre ausfliessenden stärkern Spiritus von dem schwächern zu trennen. Der Separator vollführt diese Arbeit allein und mit untadelhafter Gewissenhaftigkeit.

In Fig. 1 ist *AB* ein auf einer Schneide *C* ruhender empfindlicher Wagebalken, welcher einen an zwei herunterhängenden Blechstreifen *abcd* (im Durchschnitt ist nur einer derselben sichtbar) befestigten hohlen prismatischen Körper *efg* von dünnem Messingbleche trägt; die obere Kante *f* des letztern geht dicht bei der Ausflussöffnung *hi*, seine untere Fläche *fg* aber dicht über der Scheidewand *HI* vorbei; diese theilt das Auffange-Gefäss *DEFG*, das mit 2 Ausflussöffnungen *KL* versehen ist, in zwei verschiedene Abtheilungen. *kl* sind zwei Stützen, welche dem Wagebalken nicht gestatten, eine grössere Inclination als nöthig ist, anzunehmen; *M* ist das Gegengewicht für das Prisma und dessen Aufhängung.

An dem einen Ende des Wagebalkens hängt eine Schale zum Auflegen von Gewichten, am andern aber eine Araeometerspindel *N*, welche in der im Gefässe *OPQR* enthaltenen Flüssigkeit taucht. Das Gefäss hat bei *R* einen Abflusshahn; es erhält bei *n* seinen Zufluss aus dem mit dem Refrigerator verbundenen Rohre *pq*, und hat bei *o* seinen Ausfluss. Um die Spindel *N* vor Einwirkung der durchströmenden Flüssigkeit zu schützen und das etwaige Anhaften von Luftblasen zu verhindern, ist dieselbe von einem Drathnetze oder von einem mit kleinen Löchern versehenen Cylinder umgeben, welche jedoch gross genug sein müssen, um ein schnelles Ausgleichen der Flüssigkeit möglich zu machen.

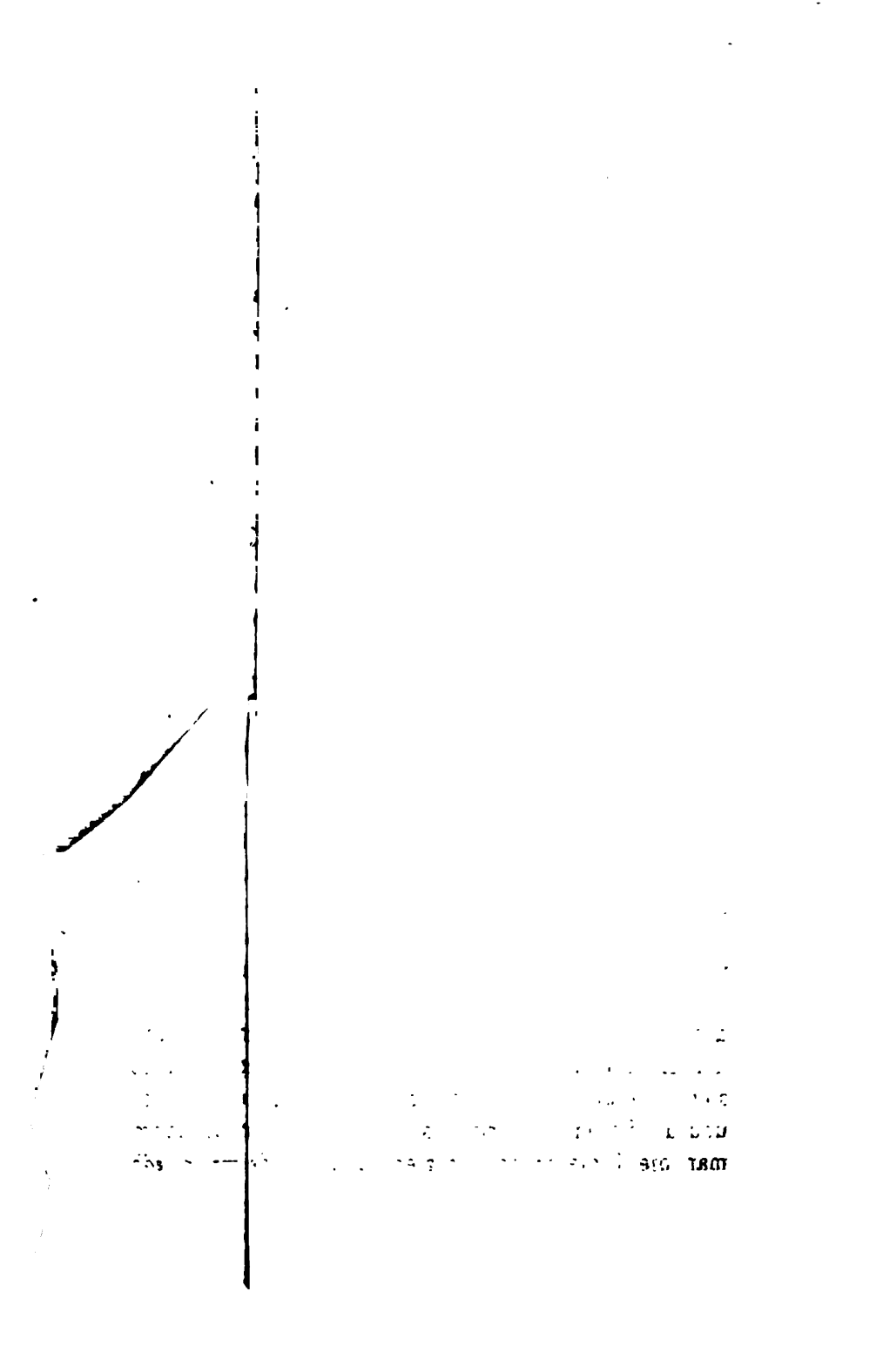
Man übersieht, dass wenn das auf der Schale befindliche Gewicht genau dem specifischen Gewichte der Flüssigkeit entspricht, der Wagebalken horizontal stehen und die ausströmende Flüssigkeit über die

Schneide *f* hinweg in beide Abtheilungen des Sammelgefässes zugleich einfliessen wird; bei der geringsten Veränderung des specifischen Gewichtes aber wird der Wagebalken und mit ihm das Prisma nach einer oder der andern Seite hin eine Neigung erhalten, wodurch die Flüssigkeit über eine der Seitenflächen *fe* oder *fg* hinweg entweder in die Abtheilung *DEIH* oder *GFIH* dirigirt wird. — Unter gewissen Umständen kann es wünschenswerth sein, die bei horizontaler Lage des Wagebalkens ausströmende Flüssigkeit besonders aufzufangen. Man giebt alsdann dem Gefässe 3 Abtheilungen, von denen die mittlere so klein wie möglich sein muss, und dem prismatischen Körper ungefähr die in Fig. 2 abgebildete Form.

Ich habe einen solchen Apparat auch mit 2 Araeometerspindeln anfertigen lassen, die an beiden Enden des Wagebalkens aufgehängt sind und der Bedingung unterworfen sein müssen, dass sie genau gleiches Gewicht und gleiches Volumen haben. Die Anordnung der dazu gehörigen Gefässe ist aus Fig. 3 ersichtlich. *S* ist ein mit einer constanten Normalflüssigkeit gefüllter Cylinder, in welche die eine Araeometerspindel taucht. Dieser Cylinder ist mit einem andern *TU* umgeben, in dessen untern Theil das mit dem Refrigerator verbundene Rohr *pq* einmündet und dessen oberer Theil mit dem untern Theil des Gefässes *OPQR* in Verbindung steht. Diese Einrichtung dient dazu, um durch angemessene Circulation die Temperaturunterschiede der Normalflüssigkeit und des Destillats so viel wie möglich auszugleichen.

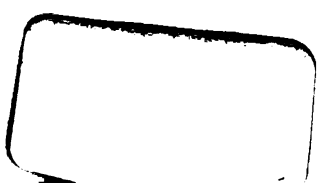
Die Empfindlichkeit des Apparates hängt, abgesehen von der Genauigkeit des Wagebalkens, zunächst

von dem Volumen der Spindel ab. Es ist sehr bequem und erspart viele Rechnung, dieses Volumen auf Litremaass zu reduciren. Beträgt das Volumen der Spindel z. B. 1 Litre, so entspricht 1 Grm. einem Unterschiede von 0,001 des specifischen Gewichts. Für ein Decilitre-Volumen würde ein Decigramme dieselbe Bedeutung haben. Da dieser Apparat nicht zu specifischen Gewichtsbestimmungen dienen soll, sondern in den meisten Fällen nur rein practische Zwecke haben wird, so darf man sich schon einige Abweichung von der sonst bei solchen Apparaten üblichen aber kostspieligen Genauigkeit erlauben. Der enorme Fehler von 10%, wenn er bei der Anfertigung der Literspindel begangen würde, wird doch nur die 4te Decimalstelle des specifischen Gewichtes afficiren, während in dem Apparate selbst aus der Wirkung der auf den Paletten herabströmenden Flüssigkeit eine Fehlerquelle hervorgeht, welche, je nach der Grösse der Spindeln eine geringere oder grössere Unsicherheit bei Auffangen des Destillates erzeugt, die aber, wie die Erfahrung gezeigt hat, bei nur einigermaassen gut construirten Apparaten das practische Bedürfniss mehr als befriedigt. In dieser Beziehung ist zu bemerken, dass die bei *hi* (Fig. 1) ausströmende Flüssigkeit nur eine möglichst geringe Geschwindigkeit haben darf und dass der Winkel *efg* des Prisma's möglichst klein sein muss. Ist *ab* Fig. 4 die Entfernung der Schneide des Wagebalkens, *dc* die halbe Breite oder bei runden Röhren der Radius der Ausflussöffnung, so lässt sich, wie aus der Zeichnung ersichtlich, der Winkel und die Seiten des Prisma's leicht construiren, indem man die Linie *ae* und *db* zieht und $< fde = < edb$



macht. Es lässt sich aber leicht beweisen, dass dieser Winkel ein Minimum ist, wenn $ac = cb$ und adb ein gleichschenkeliges Dreieck ist. Indessen wird man wohl thun, sich nicht streng an diese Construction zu halten und die Linie cd etwas grösser als die halbe Ausflussöffnung anzunehmen, auch den Bogen fb etwas grösser als die doppelte Ausflussöffnung zu machen.

Es sei v das Volumen der in dem Gefässe $OPQR$ (Fig. 1) enthaltenen Flüssigkeit, p deren specifisches Gewicht; wird nun ein Volumen v' einer Flüssigkeit vom spec. Gew. p' so allmälig zugegossen, dass das Niveau unverändert bleibt, so hat man unter der Voraussetzung einer vollkommenen Mischung, den schnell convergirenden Ausdruck $q = p' + (p - p')\frac{1}{e^{\frac{v'}{v}}}$ für das specifische Gewicht q, welches die in dem Gefässe enthaltene Flüssigkeit erhalten wird. Man sieht, dass q den Werth p' zwar nie vollkommen erreicht, aber sich ihm schnell bis auf verschwindend kleine Unterschiede nähert.

(Aus dem Bulletin, T. I, pag. 85 — 89.)

3 2044 051 727 881